

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA PECTINA DA CASCA DO MARACUJÁ
AMARELO (*Passiflora edulis flavicarpa*)

ERIKA KLIEMANN

Florianópolis, março de 2006.

ERIKA KLIEMANN

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA PECTINA DA CASCA DO MARACUJÁ
AMARELO (*Passiflora edulis flavicarpa*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do Grau de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni

*A Deus,
pela presença constante em minha
vida.*

*Aos meus pais, Norberto e Ingrid, pelo
amor, suporte, força e incentivo, sempre.*

*Ao meu irmão, Guilherme, pelo carinho e
amizade.*

*Ao Tchu, pelo amor, pela compreensão e
pela paciência.*

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para realização dessa etapa de minha vida, meu sincero reconhecimento e agradecimento, em especial:

À Capes.

A Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

À Professora Renata Dias de Mello Castanho Amboni, por ter sido uma grande orientadora, pelo apoio na realização desta dissertação e por ter se tornado uma grande amiga.

À Professora Edna Regina Amante, pelo incentivo, dedicação e apoio neste trabalho.

À Professora Márcia Miguel Castro Ferreira, por sua atenção e vontade de ajudar.

Ao Professor Pedro Luiz Manique Barreto, por cooperar na elaboração de uma parte do trabalho.

À Professora Carmen Lucia de Oliveira Petkowicz pela realização de uma etapa do trabalho.

Às meninas do laboratório: principalmente Karina Simas que me ajudou sem medir esforços uma boa parte do meu trabalho e Eloísa que colaborou em muito nesse trabalho. Além de: Manuela, Karina Santos, Karina Tramonte, Paula, Rossana, Sandra, Ângela, Iolanda, pela amizade, gargalhadas e festas.

Aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial ao Bento, à Inês Azevedo, à Maria, à Márcia, à Mari e ao Sérgio de Souza.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial a Profa. Alicia de Francisco.

Ao pessoal do laboratório de Leites, em especial à Professora Elane Schwinden Prudêncio, e ao Thiago.

Ao Reinaldo do Instituto de Química da UNICAMP pela grande ajuda nos momentos de apuro e por sua eficiência.

Aos colegas de graduação e da pós-graduação, em especial Janaina, Michele e Bianca com as quais tive maior contato.

A CPKelco, pela disponibilidade de enviar amostras e contribuir nesse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Partes constituintes do maracujá amarelo (<i>Passiflora edulis</i>)	14
FIGURA 2 Estrutura primária de homogalacturano (principal componente péctico)	19
FIGURA 3 Estrutura química da pectina	20
FIGURA 4 Interações de segunda ordem representadas pelas médias marginais para o ácido cítrico (A), clorídrico (B) e nítrico (C)	47
FIGURA 5 (a) A1, A2, A3. Gráficos da relação entre os valores de rendimento calculados e determinados experimentalmente de pectina para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico, respectivamente. B1, B2, B3. Gráficos da relação entre os valores residuais e os valores dos rendimentos determinados experimentalmente de pectina para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico, respectivamente.	51
FIGURA 6 Superfície de resposta de rendimento de pectina usando o ácido cítrico como extrator	52
FIGURA 7 Superfícies de resposta de rendimento de pectina usando o ácido clorídrico (A) e o ácido nítrico (B) como extratores.	54
FIGURA 8 Perfil cromatográfico da pectina comercial	60
FIGURA 9 Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido cítrico	60
FIGURA 10 Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido nítrico	61
FIGURA 11 Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido clorídrico	62
FIGURA 12 Reogramas de soluções de pectina extraídas de diferentes ácidos a 30 °C	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Composição química do maracujá <i>Passiflora edulis</i> flavicarpa	15
TABELA 2	Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo	36
TABELA 3	Composição química da casca do maracujá amarelo <i>in natura</i> e da farinha da casca do maracujá (<i>Passiflora edulis</i>)	44
TABELA 4	Efeitos principais e interações para o ácido cítrico, clorídrico e nítrico	45
TABELA 5	Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental	48
TABELA 6	Planejamento Box-Behnken e rendimento médio de pectina extraída com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico	49
TABELA 7	Coefficientes no modelo Box-Behnken	49
TABELA 8	Condições de extração otimizadas para cada ácido	55
TABELA 9	Caracterização da pectina extraída com diferentes ácidos e condições de extração através da Umidade, Cinzas, Grau de Esterificação (ED) e valor acetil	56
TABELA 10	Composição monossacarídica das pectinas extraídas nas condições otimizadas com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico e de pectina cítrica comercial (CPKelco®)	58
TABELA 11	Viscosidade aparente e coeficiente de correlação das soluções de pectina	64

LISTA DE ABREVIATURAS

E.t: tempo de extração
Fv: flavedo
T: temperatura
Rha: ramnose
Fuc: fucose
Ara: arabinose
Xyl: xilose
Man: manose
Gal: galactose
Glc: glucose
Lip: Lipídeos
Prot: Proteínas
Cho: Carboidratos
FA totais: Fibras alimentares totais
FAS: Fibra alimentar solúvel
FAI: Fibra alimentar insolúvel
MALLS: espalhamento de luz de laser a multiângulos
IR: índice de refração
η: viscosidade intrínseca

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Maracujá	14
2.2 Pectina	17
2.2.1 Extração	20
2.2.1.1 Métodos químicos	21
2.2.1.2 Métodos enzimáticos	27
2.2.2 Propriedades físicas e químicas	28
2.2.4 Utilização em alimentos	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Material	35
3.2 Métodos	36
3.2.1 Caracterização química da matéria-prima	36
3.2.2 Planejamento experimental	36
3.2.2.1 Avaliação dos fatores que afetam o rendimento da extração de pectina	36
3.2.2.2 Otimização da extração de pectina	37
3.2.4 Caracterização da pectina	38
3.2.4.1 Umidade	38
3.2.4.2 Cinzas	38
3.2.4.3 Grau de esterificação do ácido poligalacturônico	38
3.2.4.4 Grau de acetilação	40
3.2.4.5 Determinação da composição monossacarídica	40
3.2.4.5.1 Hidrólise ácida total	40
3.2.4.5.2 Redução e acetilação	41
3.2.4.6 Determinação da homogeneidade	42
3.2.4.7 Determinação da viscosidade aparente	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Composição centesimal	43
4.2 Planejamento experimental	45
4.2.1 Avaliação dos fatores que afetam o rendimento da extração de pectina	45
4.2.2 Otimização da extração de pectina	48
4.3 Caracterização da pectina	55
4.3.1 Determinação da composição monossacarídica	59
4.3.2 Determinação da homogeneidade	60
4.3.3 Determinação da viscosidade aparente	63
5 CONCLUSÃO	65
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

KLIEMANN, Erika. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**.2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação em ciência dos alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

Planejamento experimental Box–Behnken foi utilizado para otimizar as variáveis que afetam o rendimento da extração de pectina da casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico. As pectinas extraídas nas condições otimizadas de alto rendimento para cada tipo de ácido foram analisadas e comparadas com a pectina cítrica comercial através de seu grau de esterificação, valor acetil, umidade, cinzas, composição monossacarídica, viscosidade e homogeneidade. Maior rendimento de pectina foi obtido com ácido cítrico na temperatura de 90 °C, pH 1,2 e no tempo de extração de 10 minutos. A amostra de pectina extraída com ácido cítrico apresentou baixo grau de esterificação (45,94 %), diferentemente das amostras extraídas com ácido nítrico (75,68 %) e ácido clorídrico (70,38 %). O valor acetil das pectinas foi de 0,16 a 0,36 %. O conteúdo de açúcares variou de uma amostra para outra dependendo das condições de extração, mas pôde-se perceber pelo alto teor de ramnose, arabinose e galactose que trata-se da estrutura do ramnogalacturonano tipo I, principal polissacarídeo pectico. Os reogramas das soluções de pectina mostram um comportamento de um fluido Newtoniano.

PALAVRAS-CHAVE: pectina; maracujá; extração; otimização; caracterização.

KLIEMANN, Erika. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**.2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação em ciência dos alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

The use of the Box–Behnken experimental design to optimize the variables affecting the extraction yield of pectin from passion fruit (*Passiflora edulis flavicarpa*) peel was studied with citric, nitric and chloridric acid. The pectin that were chosen from the best yield were analyzed and compared to commercial pectin through degree of esterification, acetyl value, moisture, ash, polysaccharides composition, apparent viscosity and homogeneity. The optimum conditions with response in pectin yield was with citric acid at 90 °C, pH 1,2 and extraction time of 10 minutes. The degree of esterification of this sample was 45, 94%, being inferior the sample extracted with nitric acid (75,68 %) and chloridric acid (70,38 %). The acetil value was between 0,16 to 0,36 %. The quantity of sugars depends on the extraction method used, but it was clear that the structure was of rhamnoglacturonan-I because of the presence of rhamnose, arabinose and galactose. The reogram of solutions show a Newtonian fluid behaviour.

KEY-WORDS: pectin; passion fruit; extraction; otimization; characterization.

KLIEMANN, Erika. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**.2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação em ciência dos alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

Planejamento experimental Box–Behnken foi utilizado para otimizar as variáveis que afetam o rendimento da extração de pectina da casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico. As pectinas extraídas nas condições otimizadas de alto rendimento para cada tipo de ácido foram analisadas e comparadas com a pectina cítrica comercial através de seu grau de esterificação, valor acetil, umidade, cinzas, composição monossacarídica, viscosidade e homogeneidade. Maior rendimento de pectina foi obtido com ácido cítrico na temperatura de 90 °C, pH 1,2 e no tempo de extração de 10 minutos. A amostra de pectina extraída com ácido cítrico apresentou baixo grau de esterificação (45,94 %), diferentemente das amostras extraídas com ácido nítrico (75,68 %) e ácido clorídrico (70,38 %). O valor acetil das pectinas foi de 0,16 a 0,36 %. O conteúdo de açúcares variou de uma amostra para outra dependendo das condições de extração, mas pôde-se perceber pelo alto teor de raminose, arabinose e galactose que trata-se da estrutura do ramnogalacturonano tipo I, principal polissacarídio péctico. Os reogramas das soluções de pectina mostram um comportamento de um fluido Newtoniano.

PALAVRAS-CHAVE: pectina; maracujá; extração; otimização; caracterização.

KLIEMANN, Erika. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**.2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação em ciência dos alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

The use of the Box–Behnken experimental design to optimize the variables affecting the extraction yield of pectin from passion fruit (*Passiflora edulis flavicarpa*) peel was studied with citric, nitric and chloridric acid. The pectin that were chosen from the best yield were analyzed and compared to commercial pectin through degree of esterification, acetyl value, moisture, ash, polysaccharides composition, apparent viscosity and homogeneity. The optimum conditions with response in pectin yield was with citric acid at 90 °C, pH 1,2 and extraction time of 10 minutes. The degree of esterification of this sample was 45, 94%, being inferior the sample extracted with nitric acid (75,68 %) and chloridric acid (70,38 %). The acetil value was between 0,16 to 0,36 %. The quantity of sugars depends on the extraction method used, but it was clear that the structure was of rhamnoglacturonan-I because of the presence of rhamnose, arabinose and galactose. The reogram of solutions show a Newtonian fluid behaviour.

KEY-WORDS: pectin; passion fruit; extraction; otimization; characterization.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por alimentos processados é acompanhada pelo surgimento de agroindústrias dos mais diversos portes, buscando oferecer o que o consumidor procura: nutrição, segurança, facilidade e preço. Dentro dessa necessidade de produção, surge o problema da geração de resíduos, agravando a situação da poluição ambiental. E é por isso que a tecnologia limpa, que tem por objetivo minimizar a geração de resíduos de forma preventiva, intervém para aprimorar a produção de alimentos com a diminuição de poluentes (AMANTE, 2002).

O Brasil parece ser um dos países latinos mais aptos para o desperdício, pois recursos naturais, financeiros, oportunidades e até alimentos são literalmente destinados à lixeira, sem possibilidade de retorno. Estima-se que a produção anual de maracujá no Brasil seja de aproximadamente 478.652 toneladas (IBGE, 2004), sendo que do maracujá utilizado pelas indústrias é somente aproveitado a polpa, sendo as cascas e sementes descartadas, gerando uma carga poluente que pode ser reaproveitada. Esta grande quantidade de resíduos, segundo alguns autores, constitui-se de 65 a 70 % do peso total dos frutos, com algumas variações, conforme a espécie (CARVALHO, 1968; MEDINA, 1980; OLIVEIRA et al., 2002).

O maracujá é palavra de origem indígena cujo significado é “comida preparada em cuia”. Mundialmente conhecido como fruta da paixão (*passion fruit*, *fruit de la passion*), derivado de “*Flos Passionis*”, por uma relação mística com a paixão de Cristo, o maracujazeiro é uma planta trepadeira vigorosa da família das passifloráceas, que pode atingir de cinco a dez metros de comprimento. No Brasil, existem mais de 200 espécies conhecidas. No entanto, três apenas são cultivadas: o maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa), o doce (*Passiflora alata*) e o roxo (*Passiflora edulis*). Somente o maracujá amarelo tem expressão comercial (ROMERO-RODRIGUEZ, 1994).

A pectina, um dos principais constituintes estruturais da parede celular do maracujá, é conhecida com inúmeras propriedades, que permitem seu uso como agente geleificante, espessante e estabilizante (SHKODINA et al., 1998). Sua aplicação na indústria de alimentos

abrange os produtos lácteos, geléias, polpa de fruta, produtos cárneos, produtos de panificação, cerveja, entre outros.

Pectinas são bio-polímeros formados quase inteiramente de ácido D-galacturônico (AGA) unidos por ligações glicosídicas α -(1-4) e resíduos de éster metil ácido galacturônico. Pectinas com grau de metoxilação acima de 50 %, chamadas de alta metoxilação, formam gel após aquecimento em soluções com concentração de açúcar superior a 55 % e pH abaixo de 3,5. Por outro lado, géis formados com pectina de baixa metoxilação (abaixo de 50 %) requerem a presença de íons cálcio, estendendo seu uso aos alimentos de baixa caloria como agentes geleificantes (IGLESIAS e LOZANO, 2004). Pectinas de várias espécies de plantas têm em comum sua estrutura química, entretanto, podem existir diferenças em sua composição e na estrutura durante a fase de maturação (SAULNIER e THIBAUT, 1987). Elas podem ser obtidas principalmente de resíduos de produção de sucos de maçã, limão, uva e maracujá (KRATCHANOVA, BÉNÉMOU e KRATCHANOV, 1991).

O processo de obtenção da pectina geralmente abrange: 1) extração aquosa do material da planta; 2) purificação do extrato líquido; 3) separação do extrato da pectina do líquido. A extração da pectina pode ser realizada por meio aquoso ácido ou básico, ou por ação de enzimas (JOYE e LUZIO, 2000). Geralmente, pectinas extraídas de frutas são de alta metoxilação, embora possam existir algumas de baixa metoxilação (RALET et al., 2003). A escolha do método de extração influencia diretamente no rendimento e nas propriedades da pectina. A liberação da pectina da parede celular pode ser dificultada, devido a alta massa molar e ligação com outros polímeros das paredes celulares. Assim, o pré-processamento da matéria-prima é freqüentemente utilizado para facilitar a extração da pectina. Em estudo recente, Kratchanova, Paplova e Panchev (2004), avaliaram o efeito do pré-tratamento da casca de laranja com microondas e observaram que a extração da pectina foi facilitada, com um considerável aumento no seu rendimento, além da melhora na sua qualidade.

Apesar da grande quantidade de estudos realizados sobre o aproveitamento de resíduos da agroindústria para extração de pectina (SHKODINA et al., 1998; RALET et al., 2003; IGLESIAS e LOZANO, 2004), poucas informações são relatadas sobre resíduos do maracujá (*Passiflora*

edulis flavicarpa). Assim, o objetivo deste trabalho foi otimizar os fatores que influenciam o rendimento da extração de pectina da casca do maracujá amarelo em diferentes ácidos: pH, temperatura, tempo de extração, presença ou ausência de flavedo. As amostras de pectinas extraídas através do método otimizado foram caracterizadas através de análises físico-químicas e reológicas e comparadas com pectina cítrica comercial de alto grau de esterificação obtida a partir do limão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Maracujá

O maracujá, fruta nativa da América Tropical, pertence à família *Passifloraceae*, a qual consiste em 12 gêneros e mais de 500 espécies distintas, largamente distribuídas pelos continentes americano, asiático e africano. O principal gênero, *Passiflora*, apresenta aproximadamente 400 espécies conhecidas, das quais cerca de 60 são consideradas frutos comestíveis (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

O maracujá (*Passiflora* sp) é classificado botanicamente como fruto carnoso, do tipo baga, que apresenta sementes com arilo carnoso, conforme destacado na Figura 1. Apresenta altos teores de vitamina C, cálcio e fósforo (FERRARI, COLUSSI e AYUB, 2004). A composição do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) pode ser observada na Tabela 1.

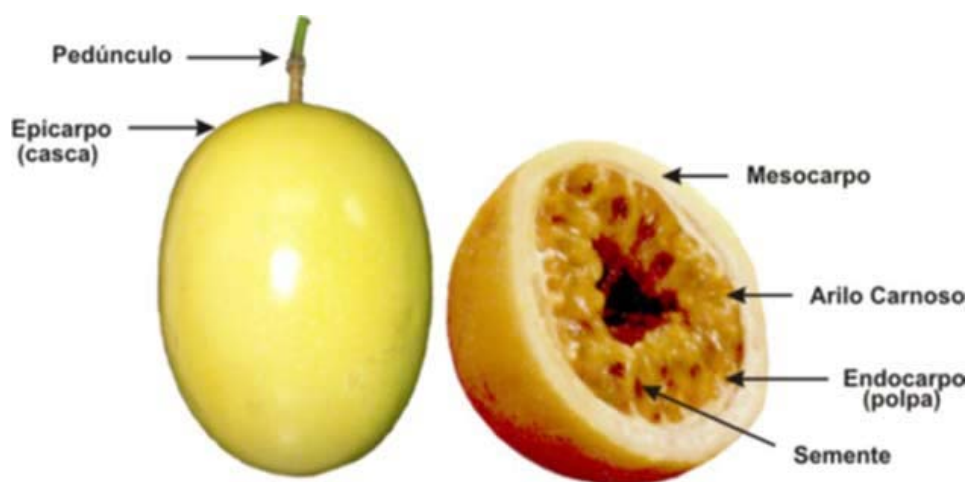


Figura 1 – Partes constituintes do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*).

Fonte: Ministério da Integração Nacional, 2004.

Tabela 1 – Composição química do maracujá *Passiflora edulis* flavicarpa (constituintes expressos por 100 g de porção comestível).

Constituinte	Quantidade
Água (g)	84,9
Energia (cal)	53,0
Proteína (g)	0,70
Gordura (g)	0,20
Açúcares totais (g)	13,7
Fibras (g)	0,20
Cinzas (g)	0,50
Cálcio (mg)	3,80
Fósforo (mg)	24,6
Ferro (mg)	0,40
Sódio (mg)	-
Potássio (mg)	-
Vitamina A (U.I.)	2410
Tiamina (mg)	Traços
Riboflavina (mg)	0,10
Niacina (mg)	2,20
Ac. Ascórbico (mg)	200

Fonte: CHAVAN e KADAM (1995)

Os pomares de maracujá surgiram como atividade econômica no final da década de 80, apesar de cultivadas várias espécies desde o período colonial (BERNACCI, MELETTI e SCOTT, 2003). Bernacci et al. (2003) ressaltam que os pomares de maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims) representam 95 % da produção brasileira de maracujá, devido principalmente a maior qualidade dos seus frutos, à divulgação aos consumidores e ao incentivo da agroindústria.

O maracujá amarelo destaca-se por apresentar características superiores quando comparado ao maracujá roxo, como maior tamanho de fruto, maior peso, maior teor de caroteno, maior acidez total, maior resistência a pragas e maior produtividade por hectare (PIZA JR. et al., 1996).

O Brasil destaca-se, atualmente, como o principal produtor e consumidor do maracujá amarelo (VIANNA-SILVA et al., 2004), representando cerca de 90 % da produção mundial (IBGE, 2004).

A importância econômica do fruto do maracujazeiro no Brasil e no exterior está associada exclusivamente à produção de suco concentrado ou alimentos elaborados com a polpa como matéria-prima, como doces e outras formulações, refrescos, geléias, mousses e sorvetes (MELETTI e MOLINA, 1999).

O mercado brasileiro de suco de fruta industrializado foi o que mais cresceu na categoria de bebidas não alcoólicas no país, apresentando um aumento de 30 % ao ano (LÓPEZ, 2004). Dessa forma, devido ao crescimento desse ramo industrial, muitos pesquisadores têm atuado em estudos que tem por objetivo a melhoria da qualidade dos produtos, a fim de contribuir para a consolidação do suco de maracujá industrializado no mercado interno e externo. No entanto, apesar do grande número de pesquisas realizadas em relação ao suco da fruta e a melhoria de sua qualidade na industrialização (SANDI et al., 2003; SOARES et al., 2004), poucos são os trabalhos que ressaltam a importância do reaproveitamento dos resíduos do maracujá descartados pela indústria (OLIVEIRA et al., 2002; FERREIRA e PENA, 2004a; FERREIRA e PENA, 2004b; CARVALHO e GODOY, 2004; GOMES, 2004; SCHEMIN et al., 2005).

Segundo Ferrari, Colusse e Ayub (2004), as cascas e sementes provenientes do processo de esmagamento da fruta para obtenção do suco, são utilizadas por produtores rurais na suplementação animal, porém, sem muita informação técnica a respeito. Como a quantidade de resíduos é muito grande, seus subprodutos podem agregar valor, havendo, portanto, um interesse econômico, científico e tecnológico. As cascas do maracujá já foram testadas com relativo sucesso na alimentação animal. Otagaki e Matsumoto (1958) utilizaram-nas na suplementação de rações para vacas leiteiras e outros animais e Ariki et al. (1977) utilizaram a casca desidratada na complementação de rações isoprotéicas e isocalóricas para alimentação bovina e suína, permitindo a incorporação de níveis relativamente altos de melaço à ração. Já na alimentação humana, Lira Filho (1995) utilizou a casca do maracujá para a elaboração de uma geléia comum, que resultou em um produto de boa consistência, sabor e cor aceitáveis, sobretudo quando utilizado o extrato líquido pectinoso do albedo ou da casca integral. Outro estudo relevante nessa

área foi desenvolvido por Guertzenstein (1998), que caracterizou a casca do maracujá amarelo de acordo com o seu conteúdo organo-mineral, constatando um alto teor de pectina, a qual foi testada na forma de farinha em ratos diabéticos e que contribuiu para a redução em 22 % da glicemia dos animais. Segundo Bruckner e Picanço (2001), a parte branca da casca do maracujá pode apresentar cerca de 2 % de pectina, destacando-se, portanto, como uma boa fonte alternativa para a obtenção de matéria-prima destinada à indústria de alimentos, bem como fonte de fibras para a alimentação humana, se reaproveitada de forma adequada. Oliveira et al. (2002) desenvolveram um doce em calda a partir da casca do maracujá amarelo, sendo avaliada a sua aceitabilidade por diferentes grupos etários, além da determinação de sua composição centesimal. Chau e Huang (2004) observaram um alto teor de fibras insolúveis nas sementes do maracujá (*Passiflora edulis*), sendo compostas de celulose, substâncias pécicas e hemicelulose. Estas, se ingeridas na alimentação, podem contribuir para a diminuição da absorção de glicose e retardamento da atividade da amilase, o que repercute um melhor controle da glicemia.

2.2 Pectina

Nos últimos anos há um interesse crescente na pesquisa com pectina, devido a sua utilização como agente geleificante e estabilizante em alimentos, por ser uma fibra dietética, por ser um componente importante das paredes celulares de plantas e ser uma substância com atividades farmacêuticas reconhecidas. O consumo mundial de pectina é de 18.000 a 19.000 toneladas. Devido a evidências de que a pectina reduz níveis plasmáticos de colesterol e regula a glicose sanguínea, há um aumento no consumo de alimentos e produtos alimentares com altos teores desta fibra solúvel. O teor de pectina varia de 15 a 25 g/100g de acordo com o tipo de tecido das plantas, sendo a maçã, beterraba e girassol, as principais fontes dessa fibra. A quantidade de pectina em citrus e outras frutas varia dependendo do clima, do solo e outros fatores, como método de extração e maturidade do fruto (FERNANDEZ, 2001).

Revisões bibliográficas sobre pectina são escassas na literatura. May (1990) relatou sobre a utilização de resíduos para produção de pectina, além das propriedades e aplicações da pectina

industrial. Ridley, O'Neill e Mohnen (2001) fizeram uma revisão sobre a estrutura, síntese e as atividades biológicas de pectina e enfocaram, principalmente, a estrutura primária da pectina.

A primeira estrutura primária de pectina surgiu de estudos cumulativos dos últimos 70 anos. As pectinas utilizadas nestes estudos foram tipicamente isoladas de plantas com importância econômica (limão, tomate, beterraba, maçã) ou de suspensões de células em cultura (cenoura, espinafre, rosa, banana). Entretanto, essas plantas representam uma pequena fração do total de plantas com fluorescência (~235.000 espécies) e pouco é conhecido sobre pectina de algas verdes, musgos e samambaias (RIDLEY, O'NEILL e MOHNEN, 2001).

As pectinas contribuem para a adesão entre as células e para a resistência mecânica da parede celular. Além de seu papel importante no crescimento das células, elas estão envolvidas em interações com agentes patogênicos e sua quantidade e natureza são determinantes para a textura de frutos e vegetais em geral, durante o seu crescimento, amadurecimento, armazenamento e processamento (BRANDÃO e ANDRADE, 1999).

A pectina representa cerca de 30 % de polissacarídeos constituintes da parede celular de plantas dicotiledôneas. O principal componente pécico é o homogalacturano (Figura 2), consistindo de α -D-resíduos de ácido galacturônico unidos por ligações glicosídicas α -(1,4). O grupo carbóxi de resíduos do ácido galacturônico pode ser esterificado com grupos metílicos, sendo que o grau de esterificação muda significativamente dependendo do grau de diferenciação das células na presença de algumas condições patológicas, como infecções por fungos fitopatogênicos. Não apenas em número, mas também a distribuição de grupos carbóxi de ácido galacturônico ao longo da cadeia homogalacturano têm influência nas propriedades da pectina e na firmeza da parede celular (GIOVANE et al., 2004). Estruturalmente, os polissacarídeos pécicos são um grupo heterogêneo, mostrando bastante diversidade dependendo do tecido botânico de origem (MAY, 1990; ZSIVANOVITS et al., 2004).

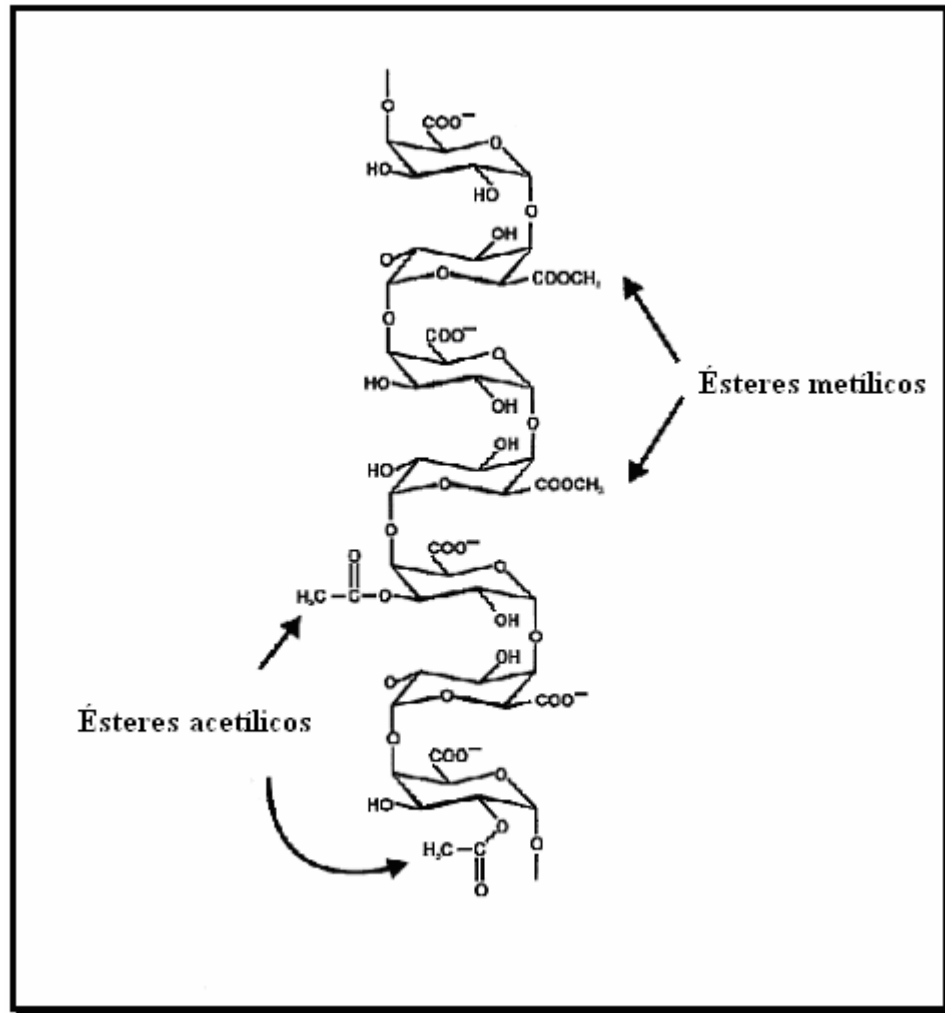


FIGURA 2 - Estrutura primária de homogalacturano (principal polissacarídeo pectico).
Fonte: RIDLEY et al., 2001.

A pectina (Figura 3) é classificada em duas categorias: alto grau de esterificação maior que 50 %, e baixo grau de esterificação menor que 50 %. Na pectina de alto grau de esterificação existe uma combinação de ligações hidrogênio e interações hidrofóbicas responsáveis pela associação na cadeia e pela gelatinização. Neste caso, a associação na cadeia é estabilizada por ligações de hidrogênio entre grupos carboxí não dissociados e grupos de álcoois secundários e por interações hidrofóbicas entre os grupos metóxi. Em soluções aquosas de pectina de baixo grau de esterificação, o complexo intermolecular de ligações hidrogênio é responsável pela associação da cadeia (KJONIKSEN, HIORTH e NYSTROM, 2005).

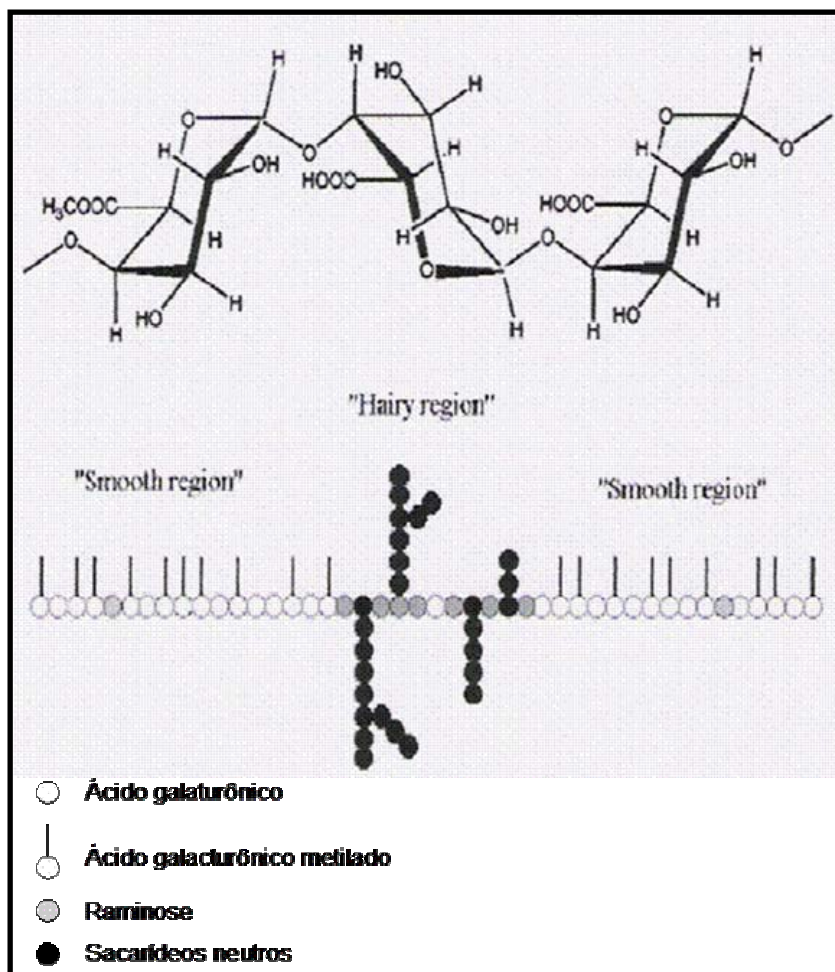


FIGURA 3 – Estrutura química da pectina. Fonte: KJONIKSEN, HIORTH e NYSTROM, 2005.

2.2.1 Extração

Muitas matérias-primas são utilizadas para a extração de pectina, sendo algumas mais comuns, devido aos elevados teores encontrados. O teor de substâncias pécticas varia de acordo com a origem botânica do produto vegetal, sendo quatro subprodutos de indústrias agrícolas e alimentares ricos em substância péctica (teor superior a 15 % em base seca): bagaço de maçã, albedo cítrico, polpa de beterraba e girassol (PAGAN e IBARZ, 1999).

O processo de extração é a operação mais importante para obter a pectina do tecido vegetal (PAGAN e IBARZ, 1999). A extração da pectina pode ser feita por método químico e ou enzimático. A extração de pectina é um processo de múltiplos estágios físico-químicos, nos quais a hidrólise e extração de macromoléculas do tecido vegetal e sua solubilização sofrem influência de diversos fatores, entre eles, temperatura, pH e tempo de extração (PAGAN et al., 2001). Dependendo da fonte de pectina e do modelo de extração, grupos carbóxi são parcialmente esterificados por metanol e, em certas pectinas, grupos hidróxi são parcialmente acetilados. Açúcares neutros como galactose, glicose, raminose, arabinose e xilose podem também estar presentes, geralmente na faixa de 5-10 % de ácido galacturônico por peso. Os açúcares podem estar ligados na cadeia principal de galacturonato e também podem estar inseridos na cadeia principal (raminose), ou como parte de contaminantes polissacarídicos (TURQUOIS et al., 1999).

O aumento da produção de pectina no mundo trouxe novas fontes de materiais pectínicos (KRATCHANOVA et al., 1991). Para sustentar a viabilidade da produção de pectina, deve-se cuidar da matéria-prima a ser utilizada, pois são produtos perecíveis (resíduos) que podem ser atacados por bolores, os quais produzem uma variedade de enzimas pécticas: desesterificadas (pectina metilesterase) e degradantes (poligalacturonase, pectinaliase), que podem prejudicar a qualidade da matéria-prima que será utilizada na obtenção da pectina (MAY, 1990).

Assim, os resíduos das agroindústrias processadoras de vegetais representam extraordinária fonte de materiais considerados estratégicos para algumas indústrias brasileiras, como é o caso da pectina, que até o presente momento tem sido isolada, com propósitos comerciais, a partir de cascas de laranja, limão e maçã. Inúmeras pesquisas têm sido realizadas com estas frutas, com intuito de otimizar os métodos de extração para aumentar o rendimento e a qualidade da pectina.

2.2.1.1 Métodos químicos

Graham e Shepherd (1953) desenvolveram uma planta piloto para produção de pectina de citrus. El-Newawi e Shehata (1987) investigaram os fatores que afetam a extração da pectina da casca de laranja. O propósito deste trabalho foi obter ótimas condições para extração, com

máximo rendimento e mínima degradação e hidrólise da pectina. O melhor rendimento foi obtido com a temperatura em torno de 90 °C, por 120 minutos, razão água:casca de 70, pH 1,7, com agitação constante (2200 rpm) para aumentar a difusão e a transferência do material da superfície para as partículas da solução e prevenir a sedimentação.

Kar e Arslan (1999) caracterizaram a pectina da casca de laranja e avaliaram os efeitos da adição de açúcares, ácido ascórbico, persulfato de amônio e sais na viscosidade das soluções pécticas. A pectina foi obtida pela extração com solução de ácido clorídrico a 90 °C por 90 minutos em pH 2,5. O grau de esterificação ficou acima de 50 %. Dextrose e maltose aumentaram a viscosidade das soluções, enquanto que dextrina diminuiu. O aumento da viscosidade das soluções pela dextrose e maltose pode ser interpretado pela diminuição da constante dielétrica do solvente, por uma ação desidratante e pela formação de ligação de hidrogênio. A viscosidade da solução péctica diminuiu na presença de sais.

Fishmann et al. (2000) extraíram pectina do albedo da laranja através de aquecimento por microondas sob pressão. O tempo de extração variou de 2,5 a 8 minutos. A pectina solubilizada foi caracterizada através da massa molar e viscosidade intrínseca por cromatografia de exclusão por alta pressão. A massa molar e a viscosidade diminuíram com o aumento do tempo de extração. Nos tempos de 2,5 a 3 minutos a massa molar e a viscosidade da pectina do albedo da laranja foram maiores que da pectina cítrica comercial, quando a razão de albedo para solvente era de 1:25. A possível explicação desses resultados é que em curtos períodos de extração a pectina foi solubilizada em uma estrutura compacta em rede, que foi separada em componentes assimétricos com o tempo.

O efeito do aquecimento de microondas no tecido da casca de laranja e na qualidade da pectina extraída foi pesquisado por Kratchanova, Bénémou e Kratchanov (2004). Micrografias mostraram que o aquecimento leva à destruição das células parenquimais. Também foi percebido redução na capacidade de absorção de água do tecido e enzimas endógenas (pectinaesterase). Como resultado, a extração de pectina foi facilitada por esse aquecimento prévio. Um rendimento considerável de pectina e um melhoramento de massa molecular, grau de esterificação e força de gel foram obtidos.

Virk e Sogi (2004) extraíram com ácido cítrico e ácido clorídrico a pectina da casca de maçã. O melhor rendimento foi obtido com ácido cítrico. E as propriedades físico-químicas da pectina foram umidade de 10 %, cinzas de 1,4 %, peso equivalente de 652,48, conteúdo metóxi de 3,7 %, teor de ácido anidrogacturônico de 62,82 %, grau de esterificação de 33,48 %, valor acetil de 0,68 e grau de geleificação de 80.

Schemin et al. (2005) extraíram e caracterizaram pectina da casca de maçã e otimizaram o processo para uma rotina de laboratório. O melhor rendimento teórico obtido foi com o ácido cítrico na concentração de 6,2 g /100 mL e o tempo da reação foi de 153 minutos. A variedade da maçã não interferiu significativamente no rendimento.

Outras fontes alternativas de pectina também estão sendo investigadas, como a polpa de uva, manga, pêsego, entre outros. Saulnier e Thibault (1987) extraíram e caracterizaram a pectina da polpa de uva. Cada fração de pectina continha principalmente ácido galacturônico, arabinose e galactose, pequenas quantidades de raminose e xilose e menores quantidades de glicose e manose.

Kratchanova, Bénémou e Kratchanov (1991) caracterizaram as substâncias pécticas da casca e da polpa de manga. O conteúdo poliurônico variou de 14,6 a 21,3 % dependendo do local da fruta avaliado (casca ou polpa). A extração da pectina foi feita com ácido clorídrico a 85 °C em pH 1,5. A massa molar ficou na faixa de 72.000 a 83.000 g/mol e a força do gel entre 162 e 232° (método de Tarr-Baker), de acordo com o método empregado. O conteúdo de aminoácidos na preparação péctica foi de 1 a 7 % e não dependeu do grau de esterificação da pectina. A composição de carboidratos foi de 40-70 % de ácido galacturônico, 2-4 % de arabinose, 1-2 % de raminose, 1-7 % de xilose, 1-3 % de manose, 14-22 % de galactose e 8-22 % de glicose.

Iagher, Reicher e Ganter (2002) avaliaram a estrutura e as propriedades reológicas de polissacarídeos de polpa de manga solúveis em água. A composição química da fração solúvel de polpa de manga processada foi determinada, além das características reológicas e medidas dinâmicas oscilatórias. A fração polissacarídica da polpa de manga apresentou-se heterogênea e o

seu comportamento reológico sugere que pode ser utilizada como agente espessante em aplicações farmacêuticas e alimentícias.

Rehmann, Salatiya e Shah (2004) investigaram as condições ideais para precipitação e extração de pectina da casca de manga. Mudanças no pH, temperatura e tempo de extração afetaram a extração da pectina. O rendimento máximo de pectina (21 %) foi obtido com ácido sulfúrico, em pH de 2,5 a 80 °C por 120 minutos. O máximo de precipitado foi obtido com etanol 95%. Ácido anidrogacturônico e conteúdo metoxi da pectina obtida nessas condições foram de 72,80 % e 9,77 %, respectivamente.

Pagán e Ibarz (1999) extraíram e avaliaram as propriedades reológicas da pectina da polpa fresca de pêssego. A pectina foi extraída sob diferentes condições de temperatura (40 °C, 60 °C e 80 °C), acidez (pH de 1,2 a 2,53) e tempo (10-80 minutos). O melhor rendimento foi obtido com a maior temperatura e o menor pH. Além disso, foi observado que a cinética de extração consistia em dois estágios: extração de pectina e degradação de pectina. Págan et al. (2001), também extraíram e caracterizaram a pectina da polpa de pêssego armazenada por 10 meses em temperatura de 3 °C. A viscosidade intrínseca e o grau de esterificação foram analisados e comparados com as amostras de polpa fresca utilizadas no estudo anterior. Apesar do aumento do rendimento da pectina extraída de polpa de pêssego armazenada em relação à pectina de polpa fresca sob equivalentes condições, os parâmetros relacionados com poder geleificante foram menores, indicando uma menor qualidade da pectina.

Turquois et al. (1999) extraíram substâncias pécticas altamente geleificantes de polpa de beterraba e polpa de batata. Beterraba e batata são consideradas novas fontes em potencial de pectina, devido ao elevado teor (15 a 30 % em base seca) e disponibilidade. Nesse estudo, um processo de extração para cada produto foi desenvolvido para manter a integridade estrutural da pectina. Esses procedimentos renderam produtos com alto teor de substâncias pécticas, com um baixo grau de esterificação e um alto poder geleificante na presença de cálcio.

Levigne, Ralet e Thibault (2002) avaliaram diferentes parâmetros (pH, temperatura e tipo de ácido) na extração de pectina de beterraba. As condições de extração exerceram importantes

efeitos nas características da pectina extraída. O tipo de ácido utilizado (HCl ou HNO₃) não influenciou as características das pectinas extraídas. A quantidade de ácido galacturônico ficou constante em todas as condições de extração, enquanto que o grau de esterificação e acetilação mostrou variações. Em pH 1, o extrato era particularmente rico em regiões de ramnogalacturano. A natureza e a quantidade das cadeias laterais diferiram de acordo com as condições de extração.

Forni, Penci e Polesello (1994) caracterizaram pectinas da casca de marmelo e de pêra. O rendimento da pectina de marmelo foi de 0,53 % da fruta fresca, o qual é similar ao da maçã. O conteúdo galacturônico foi de 78 % e o grau de esterificação foi de 59 %, correspondendo a pectina de média alta esterificação. Já o rendimento da pectina de pêra foi de 0,12 % da fruta fresca, seu conteúdo galacturônico foi de 64 %, apresentando um baixo grau de esterificação (10 %) e alto grau acetil (10 %).

Também foi pesquisado por Attri e Maini (1996) a extração ácida da pectina da casca de galgal (*Citrus pseudolimon* Tan.), uma variedade indígena de limão em diferentes tempos de extração e tamanho de partícula. O melhor extrator foi HCl 0,1N em 60 minutos.

Joye e Luzio (2000) descreveram um processo seletivo para extração de pectinas de várias fontes, principalmente o limão da Argentina, sensíveis e não sensíveis aos íons cálcio, variando o pH da solução a ser extraída. Uma primeira extração com solução aquosa ácida, em pH entre 3,0 e 3,3 sem adição de sais polivalentes foi suficiente para extrair pectinas não sensíveis ao cálcio. Uma segunda extração sob condições ácidas (pH 2,0) foi suficiente para extrair a pectina remanescente, sensível ao cálcio.

Thomas e Thibault (2002) realizaram a extração e caracterização preliminar de *Japanese Quince* (*Chaenomeles japonica*) através de dois processos: 1) preparação de sólidos insolúveis em álcool (AIS) de diferentes partes do tecido celular e de frutos inteiros de dois genótipos e 2) tratamento dos sólidos insolúveis em álcool com extratores. Pectinas foram extraídas mais eficientemente com ácido diluído a quente do que com outro meio de extração e tiveram um alto grau de esterificação e um baixo grau de acetilação. Não houve diferença na quantidade de polissacarídeos extraídos dos dois genótipos estudados. No estudo subsequente, Thomas et al.

(2003) estudaram o teor de pectina, a composição e propriedades físico-químicas em frutas de dois genótipos de *Japanese quince*. O fruto contém 11 g de pectina/100 g de fruto seco e 1,4 g de pectina/100 g de fruto fresco. Pectinas extraídas com água e oxalato tiveram maior viscosidade intrínseca que pectinas extraídas por ácido diluído.

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma das poucas fontes de pectina de estrutura simples, composta quase que exclusivamente de ácido galacturônico (MIYAMOTO e CHANG, 1992). Existem muitos trabalhos na literatura sobre a extração (KIM, SOSULSKI e CAMPBELL, 1978a, 1978b), composição química (MIYAMOTO e CHANG, 1992; IGLESIAS e LOZANO, 2004) e propriedades geleificantes (LI e CHANG, 1997) da pectina obtida do material que sobra no campo da remoção de sementes de girassol (*head* e talos).

Sintgthong et al. (2005) extraíram e caracterizaram a pectina de *Krue Ma Noy* (videira) utilizando água destilada a 25 °C e pH 3,8 a 4,0. O extrato desta pectina é de baixa esterificação, consistindo principalmente de ácido galacturônico e pequenas quantidades de açúcares neutros. A geleificação foi observada quando a concentração de pectina excedeu 0,5 %. A adição de cloreto de sódio aumentou significativamente a força do gel da pectina de *Krue Ma Noy*, quando a concentração do sol era menor que 0,4 M. A pectina de *Krue Ma Noy* também se mostrou sensível a íons cálcio: a adição de 1 mM de cloreto de cálcio aumentou a força do gel e quantidades excessivas de cálcio (> 3 mM) resultaram em agregação/precipitação da pectina, possivelmente devido às propriedades de ligações do cálcio com o grupo carbóxi. Também foi observado que a adição de açúcar aumentou a força do gel.

Yapo et al. (2006) avaliaram o efeito das condições de extração com ácido sulfúrico sobre o rendimento e propriedades funcionais de pectina de beterraba e observaram que a condição mais apropriada seria pH 1,5 por 1 hora a 80 °C para obtenção de uma pectina com maior grau de pureza.

2.2.1.2 Métodos enzimáticos

Thibault et al. (1988) extraíram pectina de citrus, maçã e beterraba através de uma preparação enzimática de *Bacillus subtilis*. A preparação continha endo arabinase, endo galactanase e endo pectatoliase residual. As condições de extração foram de 30 °C, tampão de acetato de sódio (0,03 M) e pH 5,0 para diminuir a atividade de pectatoliase. Sob essas condições, a quantidade de pectina obtida de citrus foi de 4,9 % pelo tampão e de 10,8 % pelas enzimas. O rendimento de pectina extraída de maçã e beterraba foi baixo nessas condições. A pectina de citrus obtida por extração enzimática apresentou massa molar relativamente baixa (47.000 g/mol) comparado com a obtida por extração ácida (82.000 g/mol). Significativa quantidade de pectina (12,9 %) pôde ser extraída de polpa de citrus com água e agentes quelantes. Com isso, pode-se concluir que a pectina não foi eficientemente extraída com essas enzimas.

Renard et al. (1991) compararam extrações química e enzimática de pectina proveniente de maçã. Com pectinaliase foram extraídos 55 % de ácido galacturônico e 34 % com hidróxido de sódio. A pectinaliase foi a que apresentou melhor extração, porém levou a uma maior degradação da pectina.

Donaghy e McKay (1994) extraíram a pectina de citrus, beterraba e maçã, através da poligalacturonase produzida pelo soro do queijo. A concentração ideal para produção da enzima foi de 0,5 % depois de dois dias a 25 °C. A enzima concentrada foi utilizada para extrair a pectina da casca de citrus e de maçã, mas não foi suficiente para extração de pectina da beterraba. A melhor extração de pectina foi a 37 °C comparada a 25 °C num período superior a 24 horas.

Shkodina et al. (1998) compararam a extração de pectina de abóbora através de três métodos enzimáticos com a extração ácida (HCl 0,1 M). O método enzimático resultou numa quantidade muito maior de substância pécica. Comparado com pectina cítrica comercial, todas as amostras de pectina de abóbora resultaram em conteúdo baixo de ácido galacturônico e alta quantidade de açúcares neutros, principalmente glicose e galactose. Todas as amostras,

principalmente as obtidas via enzimática, apresentaram baixa massa molar e alto grau de acetilação, o que dificulta a formação do gel.

2.2.2 Propriedades físicas e químicas

A gelatinização de polissacarídeos é um ponto crítico na formação de texturas desejáveis a muitos alimentos. O grau de substituição de ésteres determina o mecanismo de formação de géis de pectina, sua conformação e as propriedades reológicas. Pectinas com um grau de metoxilação maior que 50 % (alta metoxilação, ATM), com grau de esterificação (DE) entre 58-76 %, podem geleificar a pH abaixo de 3,5 e quando a atividade de água é reduzida pela adição de um co-soluto como sacarose até a concentração de 55 % de peso. Géis de pectinas ATM e açúcar são formados por uma combinação de efeitos hidrofóbicos e hidrofílicos. Pectinas de baixa metoxilação (BTM) abaixo de 50 %, formam géis por uma reação com cálcio chamada de mecanismo “egg-box”. Estes géis são afetados pelo tipo de soluto utilizado (açúcares) e pela temperatura. O soluto pode afetar a força do gel, bem como a taxa de desenvolvimento da estrutura. Testes reológicos vêm sendo usados para estudar o desenvolvimento da estrutura de muitos géis, incluindo amido, carragena, agarose, gelatina e outras proteínas (NORZIAH et al., 2001).

A transição de solução para gel é um fenômeno importante, porque as propriedades viscoelásticas aumentam durante essa transição. O estudo da formação da estrutura em sistemas de polissacarídeos utilizados como agentes geleificantes em formulações de alimentos, pode ser útil no entendimento do comportamento cinético e térmico dos produtos alimentares nos quais são incorporados (NORZIAH et al., 2001).

Pectinas nativas são geralmente de alto grau de esterificação e de baixa acetilação (RALET et al., 2003). Entretanto, existem algumas pectinas de baixo grau de esterificação em plantas, que geralmente são modificadas para alta metoxilação. Existem quatro métodos para demetilação, de acordo com os agentes utilizados: ácidos, álcalis, enzimas e amônia em álcool (IGLESIAS e LOZANO, 2004).

O grau de esterificação e a massa molar da pectina têm influências na propriedade do gel. O grau de esterificação está relacionado com a velocidade de formação do gel e a força do gel depende do tamanho da molécula. Molécula de baixa massa molar é incapaz de formar gel em qualquer condição (PAGAN e IBARZ, 1999). O grau de esterificação, o tamanho da molécula, os açúcares neutros, acetilação, o conteúdo de amido e de cinzas podem afetar as propriedades de geleificação da pectina (SAHARI, AKBARIAN e HAMED, 2003).

O número de grupos metoxilados da pectina (ácido poligalacturônico) é um dos principais parâmetros utilizados para determinar as propriedades de soluções aquosas e géis. A solubilidade da pectina em água, seu poder geleificante e sua propriedade de absorção a metais pesados dependem também do número de grupos metoxil. O conteúdo metoxil da molécula de ácido poligalacturônico é caracterizado pelo número de grupos metoxil e pelo grau de esterificação (BOCHEK, ZABIVALOVA e PETROPAVLOSKI, 2001).

O grau de esterificação é a porcentagem de grupos carbóxi esterificados com metanol. A determinação desta porcentagem requer medidas do conteúdo metóxi e de ácido anidrogacturônico. Em pectinas de algumas fontes, os grupos hidróxi são parcialmente esterificados com ácido acético, mas esses grupos não estão incluídos nessa expressão “grau de esterificação” (SCHULTZ, 1965).

Os grupos carbóxi influenciam na viscosidade das soluções de pectina, dependendo também do grau de esterificação. Soluções com pectinas esterificadas não mudam a viscosidade com a mudança de pH, mas quando contém poucos ésteres de pectina, a viscosidade fica dependente do pH. Os grupos carbóxi contribuem também para as características de gel da pectina. Acima de pH 3,5, onde os grupos carbóxi estão 40 % ionizados, torna-se difícil a preparação de geléias com açúcar. Quando o pH é reduzido abaixo de 3,5, geléias podem ser formadas facilmente. Açúcar ou substância hidrofílica similar é requerida para reduzir a solvatação da molécula de pectina (McCREADY, 1970).

As propriedades reológicas de compostos de natureza polimérica dependem da massa molar e de sua distribuição, da possibilidade de formação de ligações intermoleculares, da conformação adotada pela molécula quando em solução, da concentração, do pH, da temperatura, da força iônica, da intensidade da força aplicada sobre a material, entre outros fatores (BARRETO, 2003).

A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos considerados puramente viscosos. A equação matemática entre estas duas variáveis é conhecida como “equação de fluxo” e sua representação gráfica como “curva de fluxo” (MACHADO, 2002). Dispersões de pectina em meio aquoso podem existir na forma de uma solução viscosa ou gel dependendo das condições empregadas. As características reológicas definem o uso da pectina para um determinado alimento.

A viscosidade é a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido. Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. A viscosimetria é um segmento da mecânica dos fluídos, que consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluídos, considerados puramente viscosos, onde a componente elástica possa ser desprezada. Os instrumentos ou equipamentos usados para medir estas grandezas são denominados de viscosímetros ou reômetros (MACHADO, 2002).

Os alimentos fluídos são classificados, de modo geral, em Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluídos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. A sua viscosidade é única e absoluta, apresentando uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Todo fluído, cuja relação entre a tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante, é denominado de não Newtoniano, considerando ainda a temperatura e pressão constantes e o escoamento laminar (MACHADO, 2002). A maioria dos alimentos mostra comportamento não-Newtoniano (MCKENNA e LYNNG, 2003). O comportamento de um material durante o processamento pode variar significativamente devido à consistência e composição do material, que podem ser alterados drasticamente durante a

mistura, aquecimento, resfriamento, combinação, aeração, homogeneização, cristalização, entre outros processos (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Uma análise na estrutura e na reologia de soluções de pectina pode indicar se a pectina é um bom agente geleificante ou não. O grau de esterificação e a distribuição dos grupos metoxil ao longo da cadeia polissacarídica têm um efeito significativo no tamanho da molécula em solução (IAGHER, REICHER e GANTER, 2002).

Leitão et al. (1995) utilizaram o método de CLAE (Cromatografia líquida de alta eficiência) para quantificar ácido galacturônico em resíduos de girassol, pois seria útil na produção de pectina de baixa metoxilação para a produção de alimentos de baixas calorias.

O grau de acetilação é definido como a porcentagem de resíduos galacturônicos esterificados com um grupamento acetil, sendo que somente os grupos hidróxi de resíduos galacturônicos são acetilados. O grau de esterificação é comumente determinado em conjunto com o conteúdo de ácido galacturônico por titulação de pectina sob sua forma ácida. Dessa maneira, a presença de grupos acetil leva a uma estimativa elevada de valores de grau metoxi se a quantidade de ácido acético não for incorporada no cálculo. Sendo assim, o método proposto por Levine et al. (2002), que envolve uma saponificação em um meio heterogêneo seguido por separação de metanol e ácido acético por CLAE em coluna C18 e quantificação por refratômetro usando um padrão interno, determina de maneira eficaz, em um curto período de tempo o grau de esterificação e de acetilação em pequena quantidade de amostra (cerca de 5 mg), sem levar a um valor maior do grau de esterificação, que ocorre normalmente ao se realizar as titulações.

2.2.4 Utilização em alimentos

A viscosidade ou consistência é um atributo de grande importância em produtos alimentícios como “catchup”, sucos, geléias, pudins, maionese, gelatina, óleos, xaropes, entre outros. As características de viscosidade de um produto podem determinar sua aceitação ou rejeição por parte do consumidor (BOURNE, 2002).

A utilização de pectina em geléias é uma das mais conhecidas aplicações e ainda uma das mais utilizadas no mercado. Somente 0,2 a 0,4 % de pectina é necessário na formulação de geléias, dependendo do tipo e da quantidade da fruta (MAY, 1990).

A pectina possui outras áreas de aplicação, como a pectina de alto grau de esterificação que previne a agregação da caseína no aquecimento em pHs abaixo de 4. Sendo assim, podem ser utilizadas como estabilizantes em iogurtes e sucos de frutas tratados por UAT (ultra alta temperatura). Também estabilizam bebidas a base de soja e produtos a base de soro do queijo, prevenindo a precipitação das proteínas (MAY, 1990).

O desenvolvimento de produtos livres de gordura (*fat free*) tem aumentado a utilização da pectina em produtos como molhos para saladas, sorvetes e produtos emulsificantes para carne, substituindo a gordura pela pectina (KALAPATHY e PROCTOR, 2001).

As enzimas pécticas são utilizadas nas indústrias de sucos. As poligalacturonases são utilizadas para facilitar a extração de suco de frutas, como o suco de morango que é um suco muito viscoso, devido seu alto teor de pectina. Em suco de uva, que também possui alto teor de pectina, principalmente na casca, adiciona-se a enzima poligalacturonase durante a maceração, para liberar maior quantidade de suco, aumentando a filtração e, com isso, extraindo maior quantidade de substâncias responsáveis pelo sabor do mesmo (FERNANDEZ, 2001).

Apesar da grande quantidade de estudos realizados sobre o aproveitamento de resíduos da agroindústria para extração de pectina, pouco se tem investigado sobre as propriedades funcionais das pectinas extraídas em alimentos.

Sharma, Liptay e Maguer (1998) avaliaram a extração da pectina de tomate e sua posterior utilização num produto a base de tomate. Estes pesquisadores observaram que a pectina do tomate pode ser utilizada como emulsificante em emulsões do tipo óleo em água, como em molhos para saladas e, que também possuem potencial para formação de gel em geléias ou frutas. O licopeno natural associado com a pectina do tomate, pode ter vantagens adicionais por ser um corante natural e apresentar atividade anti-carcinogênica.

Mesbahi, Jamalian e Farahnaky (2005) avaliaram e melhoraram as propriedades funcionais da pectina extraída de beterraba em um sistema modelo de alimentos. Este estudo mostrou que a pectina extraída da beterraba pode ser usada em alimentos como espessante em catchup e massa de tomate, aumentando a viscosidade destes produtos, entretanto, não tem a habilidade de formar géis firmes em alimentos como a pectina cítrica comercial.

Lin et al. (2005) avaliaram as propriedades físicas e químicas de pectinas solúveis em água de pasta de tomate processadas em alta temperatura (HB) e em baixa temperatura (CB). A diferença na viscosidade entra a HB e CB depende não somente da massa molar, mas também da estrutura química. Comparando a composição monossacarídica, HB (rica em ácido galacturônico) foi diferente de CB (rica em açúcares neutros), entretanto o material insolúvel em água foi similar.

Existem alguns aditivos alimentares que são adicionados em suco de frutas ou em cervejas para aumentar a turbidez e resultar em aparência natural. Sendo assim, Barroso Prim e Belloso (2003) obtiveram esse aditivo da casca de laranja por tratamento enzimático utilizando a pectinametilesterase, a poligalacturonase e a celulase. Hansson, Andersson e Leufvén (2001) adicionaram pectina em refrigerantes para verificar o efeito da viscosidade na liberação do sabor da bebida e observaram que a pectina, apesar de não ter influenciado na liberação do sabor, foi importante para estabilidade das bebidas.

A pectina também foi adicionada como estabilizante em bebida láctea. Foram utilizadas amostras de pectina sensíveis e não sensíveis ao cálcio, na qual a pectina sensível ao cálcio se apresentou melhor na estabilização das bebidas (LAURENT e BOULENGUER, 2003).

A diversidade de aplicações da pectina em alimentos como agente espessante vem crescendo e também vem tendo aplicações na área farmacêutica e na preparação de filmes biodegradáveis. A pectina não tem somente sua utilização na formação de um gel, mas também na capacidade de retenção de água de alimentos e favorece a estabilidade de emulsões. O grau de esterificação da pectina aparentemente influencia na consistência do produto. Pectinas de alto grau de esterificação formam géis através de uma combinação de ligações de hidrogênio e ligações hidrofóbicas, irreversíveis após aquecimento. Em contraste, a reversebilidade dos géis de pectina de baixo grau de esterificação torna o seu uso favorável em pães e geléias e na área de alimentos nas etapas de aquecimento, esterilização e pasteurização (FERNANDEZ, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

As amostras de maracujá amarelo (*Passiflora edulis*, F. Flavicarpa) foram obtidas na Central de Abastecimento S.A. (CEASA), localizada na grande Florianópolis. Os maracujás foram escolhidos no mesmo estágio de maturação, possuindo coloração da casca semelhante, diâmetro longitudinal de aproximadamente 9 cm e diâmetro transversal de 6 cm. Devido à sazonalidade, os frutos foram adquiridos em janeiro e em maio de 2005.

Os maracujás foram lavados em água corrente com detergente neutro e posteriormente higienizados com solução sanitizante de hipoclorito de sódio (cloro ativo 2,0 a 2,5 % p/p) por 30 minutos. As cascas obtidas após a separação da polpa foram lavadas e submetidas ao processo de branqueamento (tratamento térmico em água em ebulição até a inativação do sistema enzimático). As cascas foram divididas em 2 grupos: um composto por cascas com flavedo (epicarpo) e outro por cascas sem flavedo (removido após etapa de enxágüe e drenagem). As cascas com e sem flavedo foram desidratadas em estufa com circulação de ar marca FABBE a 45 °C, por 12 horas e moídas em moinho de facas Brameitar até obtenção de uma farinha, com granulometria em torno de 60 mesh.

As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno de alta densidade a vácuo e mantidas em temperatura de congelamento (-20 °C) até o momento da análise.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico (P.A.). Pectina cítrica comercial com características químicas conhecidas, doadas pela Empresa CPKelco[®], foi utilizada como referência.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização química da matéria-prima

Os teores de umidade, cinzas, lipídios totais, proteínas e carboidratos das amostras de casca e de farinha de maracujá foram determinados segundo metodologia descrita na AOAC (1998). Para determinação do teor protéico foi utilizado o método de Kjeldahl modificado e o fator 6,25 na conversão para nitrogênio protéico. Os teores de fibra alimentar total, solúvel e insolúvel foram determinados através do método enzimático-gravimétrico (AACC, 1995).

3.2.2 Planejamento experimental

3.2.2.1 Avaliação dos fatores que afetam o rendimento da extração de pectina

Observou-se através da revisão da literatura (PAGAN e IBARZ, 1999; PAGAN et al., 2001; REHMANN, SALATIYA e SHAH 2004; LEVIGNE, RALET e THIBAUT 2002), que o tipo de ácido, pH da solução, tempo e temperatura de extração podem influenciar no rendimento da pectina. Para avaliar a importância desses fatores e selecionar os significativos, utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 com as seguintes variáveis: pH, temperatura, tempo de extração e presença ou ausência de flavedo para três tipos de ácidos: nítrico, clorídrico e cítrico. A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis utilizadas.

Tabela 2 - Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo.

Variáveis	Níveis	
	-1	1
pH	1,2	2,6
T (°C)	40	90
E.t (min.)	10	90
Fv	ausente	presente

T: temperatura/ E.t: tempo de extração/ Fv: flavedo

Como critérios de avaliação foram observados os rendimentos em massa de pectina extraída em cada experimento. Os experimentos foram conduzidos em duplicata e de maneira aleatória. Os cálculos e gráficos foram obtidos através de planilhas eletrônicas com auxílio do Microsoft Excel de acordo com Teófilo e Ferreira (2006).

O procedimento para extração de pectina da casca do maracujá amarelo foi realizado da seguinte maneira: amostras de farinha da casca de maracujá amarelo (5 g) foram dissolvidas em 250 mL de água destilada sob constante agitação. As extrações foram realizadas sob distintas condições de temperatura (40 °C a 90 °C), acidez (pH 1,2 a 2,6) e tempo (10 a 90 min.). A mistura quente foi filtrada em um tecido fino de algodão, sendo descartado o conteúdo do filtro. A pectina extraída foi separada por precipitação com o mesmo volume de álcool etílico 96 % por uma hora. A pectina coagulada foi filtrada, lavada com solução ácida de álcool etílico (0,5 % HCl), em seguida com solução de álcool etílico 70 % a pH neutro e, finalmente, com solução de álcool etílico 96 % para remover mono e dissacarídeos, aminoácidos, ácidos orgânicos e sais, além de enzimas, que podem degradar os polissacarídeos. A pectina foi seca em estufa de circulação de ar marca FABBE a 45° C e finalmente triturada em moinho de facas, até granulometria de 60 mesh. O rendimento de pectina foi obtido a partir da quantidade inicial de casca de maracujá amarelo.

3.2.2.2 Otimização da extração de pectina

Após o conhecimento dos fatores que afetam significativamente o rendimento do processo de extração ácida de pectina da casca de maracujá amarelo, procurou-se otimizar este rendimento alterando-se os valores destes fatores. Cada fator foi estudado em três níveis, codificados como -1, 0 e + 1 para baixas, médias ou altas concentrações (ou valores), respectivamente, utilizando-se o modelo descrito por Box e Behnken (1960). A inclusão do ponto central estima de uma maneira mais eficiente o erro experimental e a precisão do modelo. Esse modelo foi escolhido porque poucas combinações de variáveis nos experimentos são adequadas para estimar as respostas. Os experimentos foram realizados em duplicata. O procedimento de extração foi similar aos descrito para o estudo dos fatores significativos, com exceção de que somente amostras de cascas de

maracujá sem flavedo foram utilizadas como matéria-prima. Os cálculos e gráficos foram obtidos através de planilhas eletrônicas com auxílio do Microsoft Excel de acordo com Teófilo e Ferreira (2006).

3.2.4 Caracterização da pectina

Amostras de pectina extraídas nas condições estabelecidas na otimização e de pectina cítrica comercial de alto grau de esterificação cedida pela empresa CPKelco® foram caracterizadas através da determinação de umidade, cinzas, grau de esterificação, grau de acetilação, composição monossacarídica, determinação da homegeneidade e da viscosidade aparente. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.4.1 Umidade

O conteúdo de umidade foi determinado em estufa a vácuo a 100 °C através do método proposto por Ranganna (1977).

3.2.4.2 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado em mufla a 600 °C de acordo com o método proposto por Ranganna (1977).

3.2.4.3 Grau de esterificação do ácido poligalacturônico

O grau de esterificação da pectina foi determinado a partir da metodologia proposta por Bocek, Zabivaloba e Petropavlovskii (2001), baseada na titulação potenciométrica.

Pesou-se 0,2 g de pectina em um béquer, umedecendo-a com álcool etílico p.a (95 %). Adicionou-se 20 mL de água destilada aquecida a 40 °C. A solução foi mantida em agitação por 2 horas, para posteriormente ser titulada com solução de NaOH 0,1N em presença de fenolftaleína. O ponto de viragem foi determinado pela variação do pH até que atingisse o valor de 8,5 com potenciômetro *Quimis*.

O percentual de grupos carbóxi livres foi obtido a partir da equação 1.

$$K_f \% = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 0,045 \times 100}{a} \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

Onde: % K_f : Porcentagem de grupos carbóxi livres, a: porção da pectina pesada com absorção de água (g), N_{NaOH} : Normalidade da solução alcalina, V_{NaOH} : Volume da solução alcalina gasto durante a titulação em ml; 0,045: fator de correção.

Para a determinação do número de grupos carbóxi esterificados (K_e) adicionou-se 10 mL de NaOH 0,1N na amostra neutralizada depois da determinação dos grupos carbóxi livres. O béquer foi tampado e a solução agitada por 2 horas para a saponificação dos grupos carbóxi esterificados do polímero. Foram adicionados 10 mL de HCl à solução. O excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,1N. O número de grupos carbóxi esterificados foi determinado a partir da equação 2.

$$K_e \% = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 0,045 \times 100}{a} \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

Onde: K_e : Porcentagem de grupos carbóxi esterificados, a: porção da pectina pesada com absorção de água (g), N_{NaOH} : Normalidade da solução alcalina, V_{NaOH} : Volume da solução alcalina gasto durante a titulação em ml

O percentual total de grupos carbóxi foi obtido a partir da soma dos grupos carbóxi livres e dos esterificados, como mostra a equação 3.

$$K_t = K_f + K_e \quad (\text{EQUAÇÃO 3})$$

Onde: K_t : Porcentagem total de grupos carbóxi, K_f : Porcentagem de grupos carbóxi livres
 K_e : Porcentagem de grupos carbóxi esterificados

3.2.4.4 Grau de acetilação

O grau de acetilação foi determinado a partir da metodologia proposta por Ranganna (1977). Pesou-se 0,5 g de pectina em um erlenmeyer de 250 mL e se adicionou 25 mL de NaOH 0,1N em agitação até que a pectina estivesse dissolvida. A solução ficou reservada durante uma noite. Fez-se a diluição com água destilada para um balão volumétrico de 50 mL, do qual foi pipetada uma alíquota de 20 mL e adicionados 20 mL da solução de sulfato de magnésio com ácido sulfúrico. A solução foi destilada em destilador de nitrogênio Tecnal TE-036/1. Foram reservados 100 mL do destilado para titulação com NaOH 0,05N com o indicador vermelho fenol. Para a detecção do ponto de viragem foi preparado um branco com 20 mL de água destilada e 20 mL de solução de sulfato de magnésio com ácido sulfúrico. A equação para o cálculo do valor acetil foi realizado através da equação 4.

$$\% \text{ Acetil} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times mL_{\text{NaOH}} \times 4.3}{P_a} \quad (\text{EQUAÇÃO 4})$$

Onde: N_{NaOH} : Normalidade do NaOH, mL_{NaOH} : Volume gasto na titulação (mL), P_a : Peso da alíquota em g.

3.2.4.5 Determinação da composição monossacarídica

Esta análise foi realizada no Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com colaboração da Profa. Carmen Lucia de Oliveira Petkowitz.

3.2.4.5.1 Hidrólise ácida total

A hidrólise ácida total das frações obtidas foi feita com ácido trifluoracético 1M, 100°C, 5h.

3.2.4.5.2 Redução e acetilação

Os monossacarídeos resultantes da hidrólise ácida total foram reduzidos por borohidreto de sódio (NaBH_4) (WOLFROM E THOMPSON, 1963). Em seguida foi adicionada resina Lewatit S-100 (resina trocadora de cátions na forma ácida que forma H^+) para decompor o excesso de agente redutor e remover os cátions Na^+ . A solução foi filtrada e o filtrado foi evaporado até a secura. Lavagens sucessivas com metanol foram feitas para remover o ácido bórico remanescente.

Os alditóis secos resultantes foram acetilados com piridina e anidrido acético (1:1 v/v) à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) por 16 horas (WOLFROM E THOMPSON, 1963).

Este processo foi interrompido pela adição de gelo moído ao sistema e os acetatos de alditóis foram extraídos com clorofórmio. A piridina residual foi removida com solução aquosa de sulfato de cobre 5 %.

Os acetatos de alditóis foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-EM). As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás Varian, modelo 2000R acoplado a um espectrômetro de massa da marca Varian Saturn, modelo 2000R, equipado com coluna capilar de sílica fundida (30m x 0,25 mm diâmetro interno) revestida com DB-23. As injeções nas colunas foram feitas partindo-se de 100°C (mantida 1 min), seguindo-se um aumento gradual de $40^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 215°C , sendo mantida isotermicamente até o final da análise. Hélio ultra puro foi utilizado como gás de arraste, a um fluxo de $1,0\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

3.2.4.6 Determinação da homogeneidade

As amostras foram solubilizadas em água destilada (3 mg/mL) e filtradas em membrana de acetato de celulose (Millipore) de porosidade 0,2 μm . As amostras foram injetadas em cromatógrafo de exclusão estérica de alta pressão (HPSEC) Waters, equipado com um detector de índice de refração diferencial Waters modelo 2410 (RI) e com detector de espalhamento de luz a laser em multiângulos (MALLS) Wyatt Technology modelo Dawn DSP com 18 canais acoplados em série. Foram utilizadas 4 colunas de permeação em gel Waters, com limites de exclusão de $7 \cdot 10^6$, $4 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^4$ e $5 \cdot 10^3$, em série. As análises foram efetuadas a temperatura ambiente utilizando como eluente uma solução de NaNO_2 0,1 mol.L⁻¹ contendo 200 ppm de NaN_3 , com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, monitorado através de bomba peristáltica Waters 515. Estes experimentos foram realizados no Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com colaboração da Profa. Carmen Lucia de Oliveira Petkowicz .

3.2.4.7 Determinação da viscosidade aparente

As soluções foram preparadas dissolvendo-se a pectina, nas concentrações de 0,1 g/L, em água destilada com agitação contínua a 40 °C por 2 horas com adição de cloreto de sódio 0,155M.

Os reogramas foram obtidos em reômetro rotacional (Brookfield Engineering Laboratories, model RVDV III ULTRA), com cilindros concêntricos e utilizando um sensor SC4-21, variando-se a taxa de deformação de 46,5 a 134,5 (1/s⁻¹). A temperatura foi mantida constante (30°C +/- 2°C) e as amostras foram mantidas em repouso por cerca de 10 minutos para relaxamento e perda de histórico de cisalhamento. As medidas foram realizadas em triplicata. A viscosidade aparente foi obtida da razão da tensão de cisalhamento (Poise) pela taxa de deformação (1/s⁻¹). Os dados foram coletados pelo software Rheocalc (R) 32 (edição 2.5) e os reogramas foram construídos através do software Origin 7.5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição centesimal

Os resultados médios da composição centesimal da casca e da farinha de maracujá amarelo estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a composição das cascas de maracujá com e sem flavedo, sendo que a casca sem flavedo apresentou o maior teor de fibra alimentar solúvel. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Martins, Guimarães e Pontes (1985) e Oliveira et al. (2002). Certas variações na composição centesimal são aceitáveis, pois dependem principalmente do estágio de maturação do fruto, tendo em vista que o amadurecimento do fruto leva a perda de umidade, o que acarreta na concentração dos demais constituintes, além de outros fatores, tais como o lugar de plantio e as condições genéticas da planta (GARCIA e FARINAS, 1975).

O teor de umidade da farinha da casca de maracujá encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estipula o máximo de 15 % (m/m) de umidade para farinhas (BRASIL, 2005). Os valores de cinzas encontrados nas amostras de farinha da casca de maracujá, com e sem flavedo, indicam o produto como boa fonte de minerais, quando comparado a outras farinhas comerciais, como farinha de trigo - 0,68 %, fubá de milho amarelo - 0,71 % (GUILHERME e JOKL, 2005), farinha de mandioca - 1,2 %, farinha de arroz - 0,6 % (IBGE, 1999) e farinha mista pré-cozida de soja e milho - 1,82 % (FERNANDES et al., 2003).

Tabela 3 – Composição química da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) *in natura* e da farinha da casca do maracujá.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas*	Lip.* (%)	Prot.* (%)	Cho* (%)	FA totais* (%)	FAS (%)	FAI (%)
Casca <i>in natura</i> c	91,19 ^a ± 1,85	8,46 ^a ± 1,18	7,06 ^a ± 0,38	8,18 ^a ± 0,86	12,7 ^a ± 0,58	63,60 ^a ± 0,30	14,58 ^a ± 0,42	49,02 ^a ± 0,12
Casca <i>in natura</i> s	91,62 ^a ± 0,25	6,95 ^b ± 1,57	8,75 ^b ± 0,72	9,07 ^a ± 0,60	27,7 ^b ± 1,69	47,53 ^b ± 1,07	15,31 ^b ± 1,32	32,22 ^b ± 0,25
Farinha c	4,60 ^b ± 0,60	3,36 ^c ± 0,24	0,57 ^c ± 0,05	5,15 ^b ± 0,23	26,12 ^b ± 2,05	64,80 ^a ± 1,99	15,81 ^c ± 0,34	48,98 ^a ± 2,33
Farinha s	4,31 ^b ± 0,15	2,88 ^c ± 0,30	0,47 ^c ± 0,03	5,59 ^b ± 0,18	39,4 ^c ± 0,05	51,66 ^b ± 0,07	17,29 ^d ± 0,04	34,37 ^b ± 0,07

* base peso seco

Valores seguidos da mesma letra entre linhas, não diferem estatisticamente entre si (p>0,05).

c: amostra com flavedo

s: amostra sem flavedo

Lip: Lipídeos/ Prot: Proteínas/ Cho: Carboidratos/ FA totais: Fibras alimentares totais/ FAS: Fibra alimentar solúvel/ FAI: Fibra alimentar insolúvel

As amostras de farinha da casca apresentaram um alto teor de fibras alimentares totais, solúveis e insolúveis, o que pode caracterizar este subproduto como ótima fonte de fibras. França, Cunha e Santiago (2004), encontraram um teor de fibras totais de 18,81 % na farinha do albedo da casca do maracujá, 11,50 % na farinha do albedo da laranja e 2,48 % da farinha da casca do abacaxi. Pagán et al. (2001) obtiveram 54,2 % de fibras totais no pêssego fresco, sendo 19,1 % de fibras solúveis e 35,4 % de fibras insolúveis e 57,0 % de fibras totais no pêssego estocado, dos quais 18,5 % correspondem a fibras solúveis e 38,5 % fibras insolúveis. Gomes (2004) encontrou 79,77 % de fibras alimentares totais na farinha da casca de maracujá amarelo, indicando a sua importância como fonte de fibras. Com base nos dados reportados na literatura, ressalta-se o alto teor de fibras alimentares solúveis presente na casca do maracujá amarelo quando comparado a outras frutas analisadas, em especial, de pectina, o que pode garantir a utilização deste subproduto para fins específicos na indústria de alimentos, química e farmacêutica, devido principalmente a sua característica geleificante. Em função do número relevante de resíduos oriundos da indústria de suco de maracujá amarelo, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas que evidenciem soluções viáveis para o reaproveitamento desses resíduos na obtenção de pectina, principalmente por serem escassos os trabalhos nessa área.

4.2 Planejamento experimental

4.2.1 Avaliação dos fatores que afetam o rendimento da extração de pectina

As estimativas dos efeitos dos fatores estudados para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico estão apresentadas na Tabela 4. O erro em questão é o erro puro e o teste t-Sudent foi realizado com 21 graus de liberdade e um nível de significância de 0,05.

Tabela 4 - Efeitos principais e interações para o ácido cítrico, clorídrico e nítrico.

	Ácido cítrico			HCl			HNO ₃		
	Efeito	Erro	t (16)	Efeito	Erro	t (16)	Efeito	Erro	t (16)
média	41,65*	1,07	38,73	17,42*	0,09	193,08	19,03*	0,05	411,83
pH	-25,57*	2,15	11,89	-0,30	0,18	-1,67	-3,92*	0,09	-42,45
T	16,22*	2,15	7,54	6,64*	0,18	36,81	7,31*	0,09	79,16
E.t	6,84*	2,15	3,18	2,30*	0,18	12,78	3,05*	0,09	32,99
Fv	-2,05	2,15	0,95	-2,55*	0,18	-14,17	-5,11*	0,09	-55,35
pH-T	1,05	2,15	0,49	-0,56	0,18	-3,11	3,12*	0,09	33,76
pH-E.t	-2,35	2,15	1,09	1,73*	0,18	9,63	2,61*	0,09	28,29
pH-Fv	0,72	2,15	0,33	-0,04	0,18	-0,26	2,19*	0,09	23,69
T-E.t	-7,66*	2,15	3,56	1,68*	0,18	9,35	2,17*	0,09	23,56
T-Fv	-1,53	2,15	0,71	-2,05*	0,18	-11,40	0,79*	0,09	8,61
E.t-Fv	0,58	2,15	0,27	-0,03	0,18	-0,17	1,03*	0,09	11,19

T: temperatura/ E.t: tempo de extração/ Fv: flavado

*Efeitos significativos

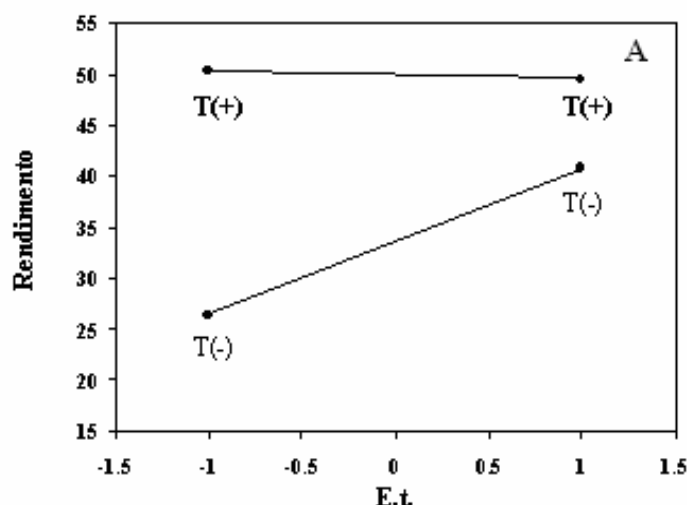
Os efeitos principais foram significativos para a maioria das variáveis (Tabela 4). O efeito principal da variável flavado (Fv) não foi significativo para o ácido cítrico, porém foi significativo para os ácidos nítrico e clorídrico. O efeito do pH não foi significativo para o ácido clorídrico, sendo significativo e negativo para os outros ácidos.

Como pode ser observado na Figura 4 A, para o ácido cítrico, o efeito de interação temperatura e tempo de extração (T-E.t) foi significativo e negativo, ou seja, quando a temperatura (T) aumenta, mantendo o tempo de extração no nível positivo, a resposta é menor

que a mesma variação da temperatura com o nível negativo de tempo de extração. Porém, dentro do nível positivo da temperatura não é observado ganho significativo de rendimento com a variação dos níveis do tempo de extração. Portanto, para se obter maior rendimento de pectina utilizando ácido cítrico como extrator os níveis (+) destas variáveis (90 °C e 10 min) devem ser usados, visto que a variável E.t apresentou efeito significativo e positivo.

Para o ácido clorídrico o efeito de interação temperatura - flavado (T-Fv) foi o que apresentou maior importância entre as interações. Isso indica que na ausência de flavado, no nível positivo da temperatura (90 °C), a resposta é maior que a mesma obtida no nível negativo da temperatura (40 °C) (Figura 4 B). Portanto, a ausência de flavado em uma maior temperatura contribui para um melhor rendimento de pectina.

Para o ácido nítrico o efeito de interação pH-T foi o mais importante entre as interações. Este resultado mostra que quando a temperatura (T) varia de um nível negativo para positivo, mantendo o pH no nível negativo (1,2), a resposta é mais alta que a com o nível de pH positivo (2,6) (Figura 4 C). Assim, um aumento simultâneo da concentração de ácido nítrico e da temperatura, dentro dos níveis estudados, contribui para um maior rendimento de pectina.



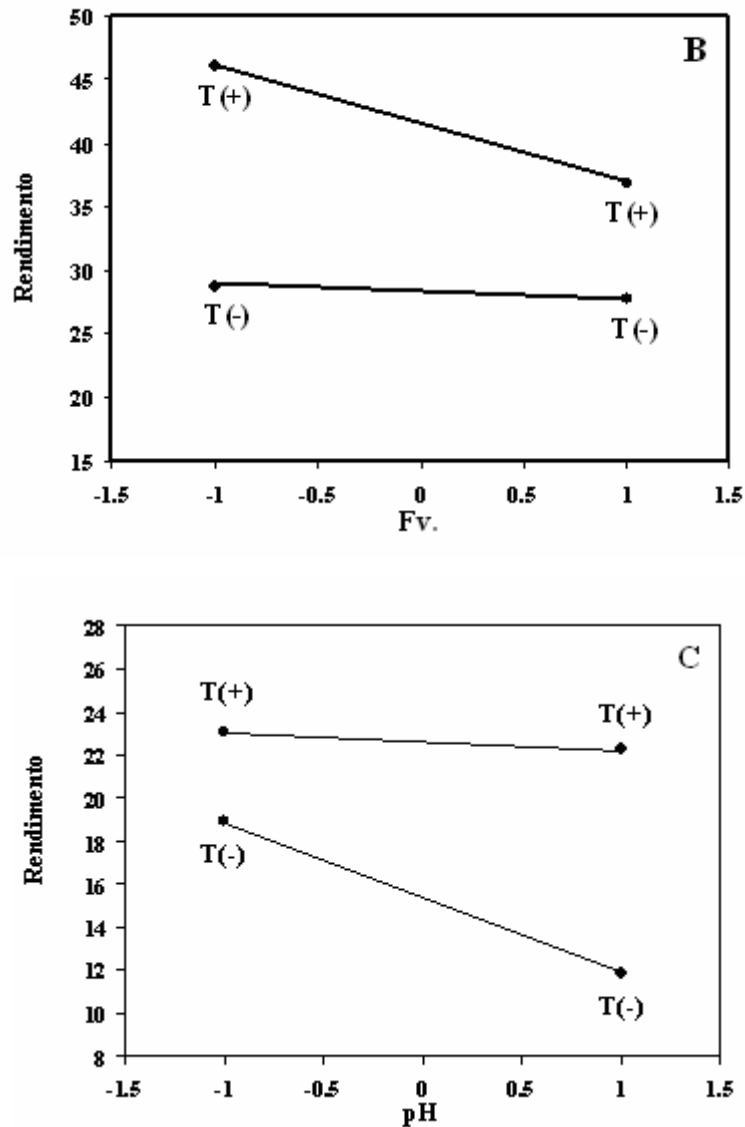


FIGURA 4 - Interações de segunda ordem representadas pelas médias marginais para o ácido cítrico (A), clorídrico (B) e nítrico (C).

Uma comparação simultânea entre os três ácidos indica que o ácido cítrico é o melhor ácido para a extração da pectina. Isto está de acordo com os estudos de Virk e Sogi (2004) e Schemin et al. (2005). Entre os ácidos fortes observa-se que os efeitos do ácido nítrico foram levemente maiores que do ácido clorídrico. Mesmo que um pH baixo seja necessário para aumentar o rendimento, uma solução de ácido forte pode aumentar a solubilidade da pectina

devido a hidrólise, impedindo sua precipitação com a adição de álcool (KALAPATHY e PROCTOR; 2001).

4.2.2 Otimização da extração de pectina

Para realizar a otimização do rendimento de pectina as variáveis pH, temperatura e tempo de extração foram selecionadas e o flavedo do maracujá foi retirado antes da realização dos experimentos. Cada variável foi estudada em três níveis, utilizando-se o modelo descrito por Box e Behnken (1960). A Tabela 5 apresenta os níveis das variáveis para o planejamento Box–Behnken.

Tabela 5 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
pH	1,2	1,9	2,6
T (°C)	40	65	90
E.t (min.)	10	45	90

T: temperatura/ E.t: tempo de extração

O planejamento Box–Behnken e os rendimentos médios de pectina obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 6. Pode-se observar que os maiores rendimentos de pectina são obtidos com ácido cítrico.

Tabela 6 - Planejamento Box–Behnken e rendimento médio de pectina extraída a partir da casca de maracujá com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico.

Variáveis			Rendimento (g/100g)		
			Ausência de Flavedo		
pH	T	E.t	Ácido cítrico	HCl	HNO ₃
1,20	40	45	56,46	15,26	17,46
2,60	40	45	18,83	12,53	15,58
1,20	90	45	64,40	21,01	25,48
2,60	90	45	31,46	20,75	40,08
1,20	65	10	56,49	14,27	22,30
2,60	65	10	34,61	15,84	17,40
1,20	65	90	59,56	18,94	30,65
2,60	65	90	32,87	18,26	18,31
1,90	40	10	27,26	13,61	16,23
1,90	90	10	51,15	18,28	19,72
1,90	40	90	42,48	19,45	20,45
1,90	90	90	32,19	22,23	29,99
1,90	65	45	42,93	14,65	22,73

T: temperatura/ E.t: tempo de extração

Os valores dos coeficientes dos modelos de regressão para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico são apresentados na Tabela 7. O erro foi calculado a partir da soma quadrática dos resíduos (MS residual), visto que o erro puro apresentou um valor muito baixo devido à alta precisão dos rendimentos. O teste t-Sudent foi realizado com 16 graus de liberdade e um nível de significância de 0,05.

Tabela 7 - Coeficientes no modelo Box–Behnken.

	Ácido cítrico				Ácido Clorídrico				Ácido nítrico			
	Coef.	Erro.	t(16)	p	Coef.	Erro	t(16)	p	Coef.	Erro	t(16)	p
Média	42,31*	0,60	69,97	0,00	17,53*	0,21	81,71	0,00	22,80*	0,92	24,69	0,00
pH	-14,89*	0,74	-20,11	0,00	-0,26	0,26	-1,00	0,33	-0,57	1,13	-0,50	0,62
pH ²	-1,87*	0,69	-2,69	0,02	-0,29	0,25	-1,20	0,25	-0,62	1,06	-0,59	0,56
T	4,27*	0,74	5,77	0,00	2,68*	0,26	10,19	0,00	5,69*	1,13	5,03	0,00
T ²	1,94*	0,69	2,80	0,01	-1,08*	0,25	-4,38	0,00	-0,34	1,06	-0,32	0,75
E.t	-0,30	0,74	-0,41	0,69	2,11*	0,26	8,03	0,00	2,97*	1,13	2,63	0,02
E.t ²	0,39	0,69	0,56	0,58	-0,80*	0,25	-3,24	0,01	0,90	1,06	0,85	0,41
pH x T	1,17	1,05	1,12	0,28	0,62	0,37	1,65	0,12	4,12*	1,60	2,58	0,02
pH x E.t	-1,20	1,05	-1,15	0,27	-0,56	0,37	-1,51	0,15	-1,86	1,60	-1,16	0,26
T x E.t	-8,55*	1,05	-8,16	0,00	-0,47	0,37	-1,27	0,22	1,51	1,60	0,95	0,36

* Coeficientes significativos

Os efeitos lineares de pH e temperatura (T) influenciaram significativamente o rendimento da extração com ácido cítrico. Para o pH o coeficiente do modelo de regressão foi negativo, indicando que uma maior concentração de ácido contribui para um maior rendimento de pectina. O coeficiente da variável T indica que uma maior temperatura contribui para um melhor rendimento de pectina. Como esperado, o coeficiente linear da interação temperatura e tempo de extração (T-E.t) foi novamente significativo e negativo, conforme obtido no planejamento fatorial. Isto confirma a necessidade de trabalhar em maiores temperaturas, porém em um menor tempo de extração. Os outros coeficientes significativos podem ser interpretados a partir dos já discutidos.

Em relação aos ácidos clorídrico e nítrico, os coeficientes lineares das variáveis temperatura (T) e tempo de extração (E.t) são significativos e positivos, mostrando que quanto maior a temperatura e o tempo de extração, melhor será o rendimento de pectina (Tabela 7). Entretanto, um tempo relativamente longo de extração (90 min.) pode degradar a pectina, diminuindo a quantidade a ser precipitada com álcool (EL-NAWAWI e SHEHATA, 1987). Para o ácido clorídrico, o coeficiente quadrático da variável pH foi significativo e positivo, indicando que em pHs maiores a pectina será extraída mais facilmente.

O coeficiente linear da interação pH e temperatura (T) são significativos e positivos para o ácido nítrico, indicando que estas variáveis devem ser fixadas no nível + 1 (2,6 e 90°C). Págan e Ibarz (1999) observaram que quanto maior for a temperatura de extração, mantendo constantes o tempo e o pH, maiores serão os rendimentos de pectina extraída da casca de pêssago frescos.

A qualidade dos modelos obtidos com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico pode ser visualizada na Figura 5. As Figuras 5A mostram a relação linear entre os valores calculados através do modelo de regressão e os valores observados experimentalmente do rendimento de pectina. Os valores dos coeficientes de determinação de 0,96, 0,92 e 0,72, para os ácidos cítrico, nítrico e clorídrico, respectivamente, indicam a boa qualidade dos modelos. Os gráficos dos valores residuais versus os valores observados experimentalmente do rendimento de pectina (Figuras 5B), mostram que há um comportamento aleatório dos erros, novamente indicando que o modelo construído apresenta um comportamento linear adequado.

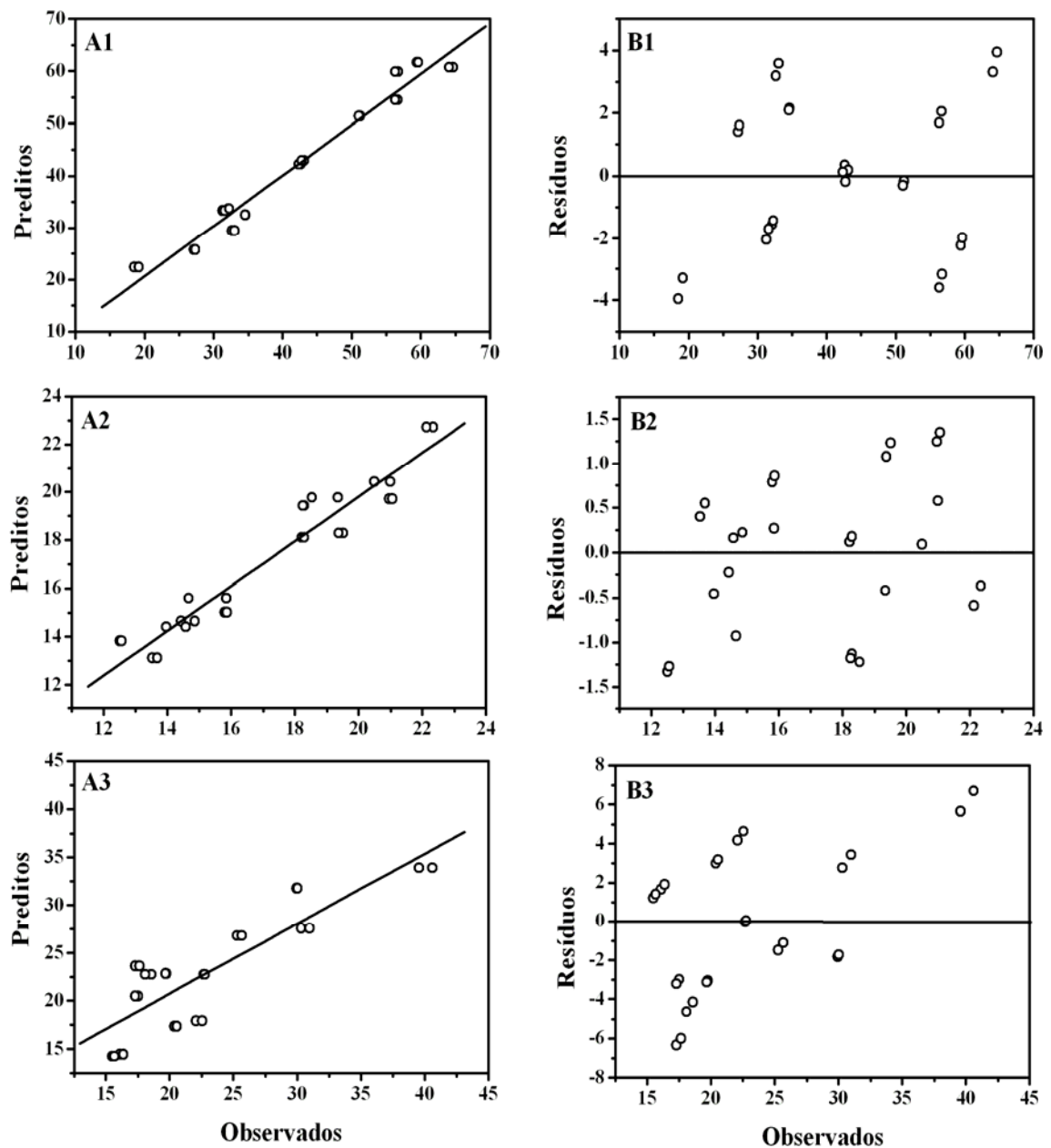


FIGURA 5 - (a) A1, A2, A3. Gráficos da relação entre os valores de rendimento calculados e determinados experimentalmente de pectina para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico, respectivamente. B1, B2, B3. Gráficos da relação entre os valores residuais e os valores dos rendimentos determinados experimentalmente de pectina para os ácidos cítrico, clorídrico e nítrico, respectivamente. Eixo X: rendimentos experimentais (observados)/ Eixo Y: rendimentos calculados (preditos).

A Equação 5 apresenta o modelo construído para o ácido cítrico (rendimento) e a Figura 6 apresenta a superfície de resposta para o ácido cítrico elaborada a partir do modelo de regressão,

mantendo-se a variável tempo de extração fixa no nível -1 (10 min). Observa-se por esta superfície que a variável pH não é tão importante quanto a variável temperatura. Quando a variável temperatura é usada no nível +1 (90 °C) nota-se um grande aumento no rendimento da pectina. Neste sentido, conclui-se que, para o ácido cítrico, na presença ou ausência de flavedo, a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, a um pH de aproximadamente 1,2 e com tempo de extração de aproximadamente 10 min, obtém-se o maior rendimento de pectina.

$$y_{pec}(\%) = 41.83 - 16.09\text{pH} - 3.73\text{pH}^2 + 4.28T - 3.88T^2 - 1.17\text{pH}\cdot T \quad (\text{EQUAÇÃO 5})$$

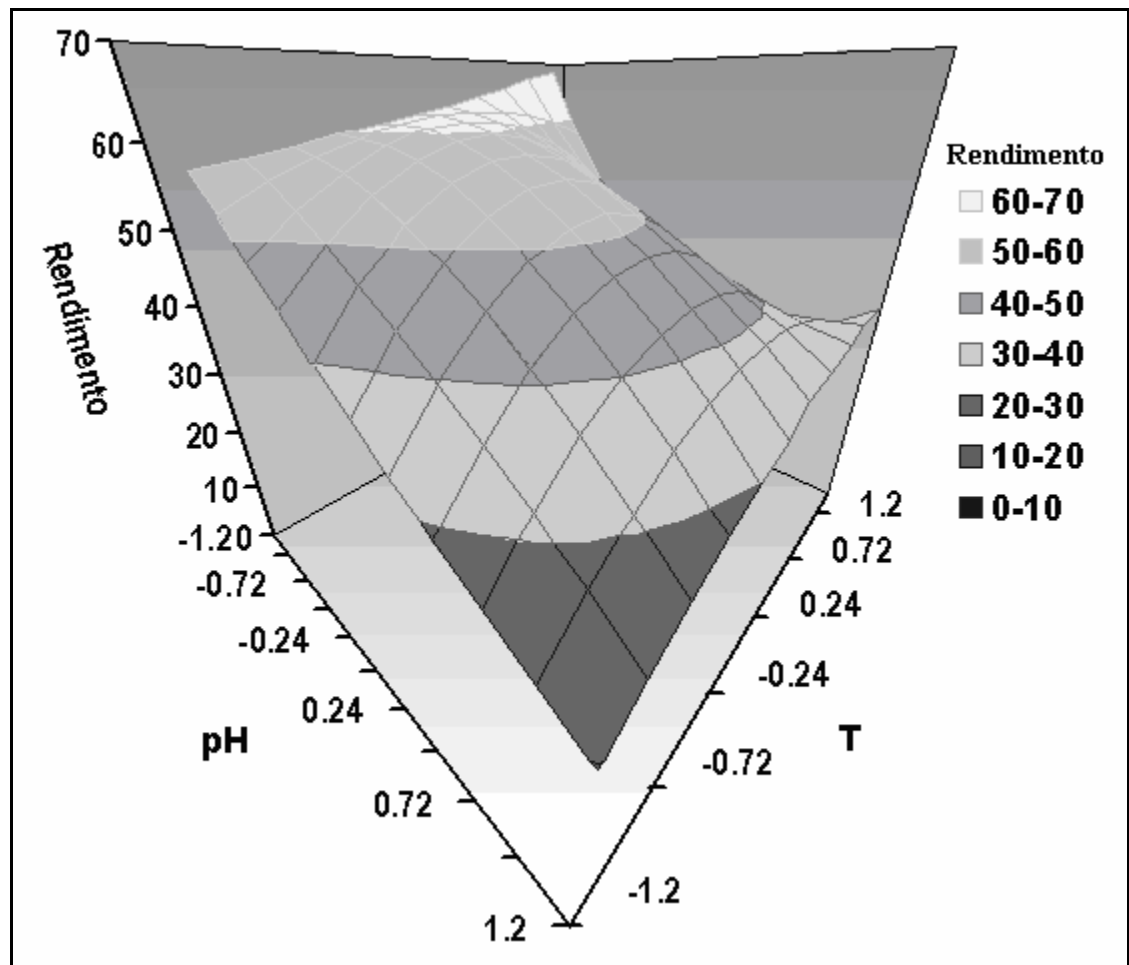


Figura 6 - Superfície de resposta de rendimento de pectina usando o ácido cítrico como extrator.

As Equações 6 e 7 apresentam o modelo contruído para o ácido clorídrico e nítrico (rendimento), respectivamente e a Figura 7 apresenta as superfícies de respostas para os ácidos clorídrico (A) e nítrico (B). A variável pH foi fixada no nível +1 (2,6). Observa-se a partir destas superfícies, que ambas as variáveis temperatura e tempo de extração são importantes, porém a variável temperatura novamente mostrou ser fundamental para a obtenção de maiores rendimentos. Melhores rendimentos de pectina são obtidos com maiores tempos de extração (90 min), porém, a queda no rendimento é levemente pequena quando a extração é realizada em 10 minutos (-1). Assim, maior rendimento de pectina extraída de casca de maracujá sem flavedo com ácidos fortes pode ser obtido a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, pH de aproximadamente 2,6 e tempo de extração de 90 min. Estes resultados estão de acordo com Kalapathy e Proctor (2001), que observaram que o aumento da concentração de ácido clorídrico diminui o rendimento da pectina extraída. No entanto, os rendimentos obtidos para os ácidos clorídrico e nítrico foram de 43 % e 58 % do rendimento máximo do ácido cítrico, respectivamente. El-Nawawi e Shehata (1987) também obtiveram maiores rendimentos de pectina de laranja extraída com ácido clorídrico na temperatura de 90 °C e tempo de extração de 120 minutos.

$$y_{pec}A(\%) = 17.86 + 3.30T + 2.15T^2 + 1.55E.t. + 1.60E.t.^2 - 0.47T-E.t. \quad (\text{EQUAÇÃO 6})$$

$$y_{pec}B(\%) = 23.48 + 9.81T + 0.68T^2 + 1.11E.t. - 1.81E.t.^2 + 1.51T-E.t. \quad (\text{EQUAÇÃO 7})$$

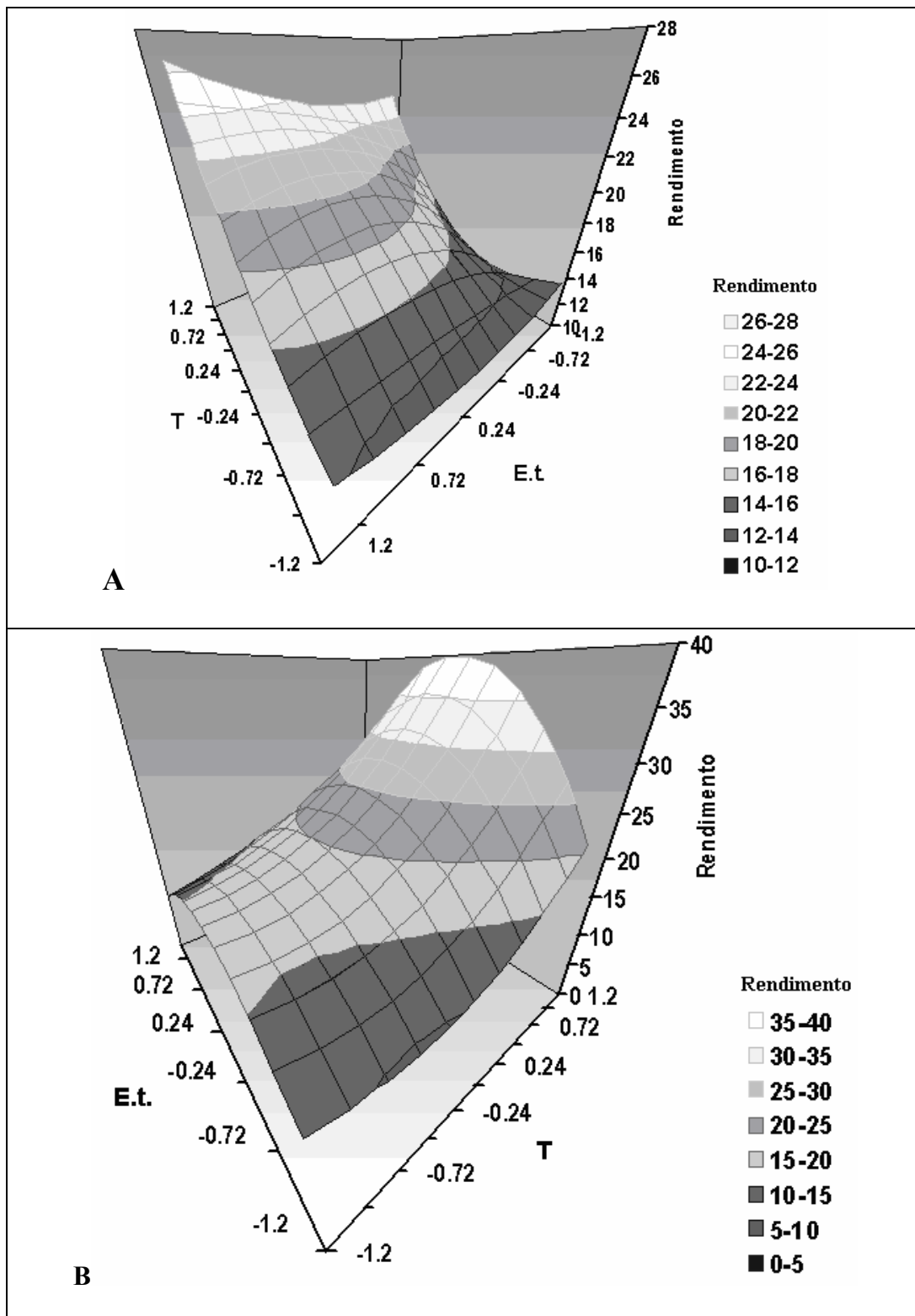


FIGURA 7 - Superfícies de resposta de rendimento de pectina usando o ácido clorídrico (A) e o ácido nítrico (B) como extratores.

Apesar de os ácidos fortes sugerirem equivalência no poder de extração, o teste t-Sudent para dados pareados foi realizado para verificar se há diferença significativa entre o poder de extração destes ácidos. A um nível de significância de 0,05 e 12 graus de liberdade ($p = 3.4 \times 10^{-3}$), há diferença entre o poder de extração dos ácidos fortes e, portanto, o ácido nítrico, nas condições estudadas, apresentou maior poder de extração que o ácido clorídrico. Além disso, foi necessário um menor tempo de extração para o ácido nítrico do que para o ácido clorídrico.

O ácido cítrico foi o melhor agente extrator de pectina de casca de maracujá amarelo. Apesar de existir uma tendência em usar ácidos minerais fortes para a extração, seus rendimentos são menores do que os obtidos com ácido cítrico (Tabela 8).

Tabela 8 - Condições de extração otimizadas para cada ácido.

Ácidos	pH	T (°C)	E.t (min.)	Rendimento (g/100 g)
Cítrico	1,2	90	10	70
Nítrico	2,6	90	90	38
Clorídrico	2,6	90	90	26

Estes resultados demonstram benefícios para a extração industrial de pectina tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. De acordo com Calliari e Gómez (2004), o rendimento máximo obtido através da extração da pectina do bagaço de laranja com ácido cítrico 3,5 % foi de 76,74 %, num tempo de 2 horas à temperatura de 100°C. Virk e Sogi (2004) também obtiveram o melhor rendimento de pectina, extraída a partir da casca da maçã, com o ácido cítrico 1%, apresentando um rendimento de 78 % de pectina.

4.3 Caracterização da pectina

A composição química das pectinas extraídas está apresentada na Tabela 9. Os teores de umidade das pectinas extraídas com ácidos cítrico, nítrico e clorídrico apresentaram-se superiores quando comparados à pectina comercial. Entretanto, os teores de umidade reportados na literatura estão próximos dos obtidos no presente estudo e podem variar de acordo com as condições de extração. Turquois et al. (1999) obtiveram uma umidade de 14 % da pectina extraída da batata,

Mesbahi, Jamalain e Farahnaky (2005) obtiveram 2,01 % e 3,21 % de umidade para as pectinas da polpa de beterraba e pectina cítrica, respectivamente. Virk e Sogi (2004) observaram 10,03 % de umidade na pectina da casca da maçã.

Os teores de cinzas das amostras de pectina extraídas com ácido cítrico, nítrico e clorídrico apresentaram-se superiores ao da amostra comercial e inferiores ao encontrado por Mesbahi et al. (2005), 4,91 % para a pectina extraída da polpa da beterraba. O baixo teor de cinzas é um bom indicativo da pureza da amostra, pois pode afetar a habilidade da pectina em formar gel (KAR e ARSLAN, 1999). Pode-se observar que o conteúdo de cinzas aumentou com o aumento da concentração do ácido utilizado na extração. Assim, a amostra D (extraída com ácido cítrico em pH de 1,2) apresentou teor de cinzas superior ao das amostras B e C, extraídas com ácido nítrico e clorídrico em pH de 2,6, respectivamente. Isso se deve ao fato da habilidade do ácido em solubilizar minerais com o aumento da concentração. O mineral solubilizado pode ser precipitado com a pectina durante a etapa de lavagem com etanol, além de que o ácido cítrico tende a carrear minerais atuando como agente quelante (KALAPATHY e PROCTOR, 2001).

Tabela 9 – Caracterização da pectina extraída com diferentes ácidos e condições de extração através da Umidade, Cinzas, Grau de Esterificação (ED) e valor acetil.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Umidade (%)*	6,07 ^a (± 0,30)	7,58 ^b (± 0,72)	12,26 ^c (± 0,27)	13,28 ^c (± 0,46)
Cinzas (%)*	1,74 ^a (±0,08)	2,16 ^a (±0,03)	2,49 ^b (±0,02)	3,05 ^b (±0,03)
ED Médio (%)	84,24 ^a (±1,08)	75,68 ^b (±0,56)	70,38 ^c (±0,53)	45,94 ^d (±1,29)
Valor acetil (%)	0,32 ^a (± 0,03)	0,26 ^b (±0,04)	0,36 ^a (±0,16)	0,16 ^c (± 0,06)

Amostra A: comercial/ Amostra B: ácido nítrico/ Amostra C: ácido clorídrico/ Amostra D: ácido cítrico

* base peso seco

Valores seguidos da mesma letra entre linhas, não diferem estatisticamente entre si (p>0,05).

A pectina extraída com o ácido cítrico nas condições otimizadas para obtenção de maior rendimento (90 °C, 10 min e pH 1,2) apresentou baixo grau de esterificação (45,94 %). Baixo grau de esterificação (33,44 %) também foi encontrado por Virk e Sogi (2004) na pectina extraída da casca de maçã com ácido cítrico 1 % (80 °C, 2 horas). Segundo Levigne, Ralet e Thibault (2002), as condições de extração influenciam não somente no rendimento de pectina,

mas também a estrutura química do produto final. Mesbahi et al. (2005) ressaltam, que pectinas de baixo grau de esterificação possuem limitadas aplicações como agentes geleificantes.

As pectinas extraídas com os ácidos nítrico e clorídrico nas condições otimizadas de maior rendimento apresentaram um ED acima de 50 % (Tabela 9), o que as caracteriza como pectinas de alto grau de esterificação, diferentemente dos resultados encontrados com o ácido cítrico nas condições de melhor rendimento. Estes resultados estão de acordo com Gomes (2004), que obteve uma pectina da casca de maracujá amarelo de alto grau de esterificação (76,11 %) a partir da extração com ácido nítrico a uma temperatura de 80 °C por 1 hora.

Virk e Sogi (2004) compararam a extração de pectina de maçã com ácido cítrico e ácido clorídrico. O melhor rendimento de pectina extraída a partir da casca da maçã foi obtido com solução de ácido cítrico 1 %, apresentando um rendimento de 78 % de pectina. Entretanto, a pectina obtida nestas condições de extração apresentou baixo grau de esterificação (33,44 %) e grau de acetilação de 0,68 %.

A amostra extraída com ácido cítrico (Amostra D) foi a que apresentou menor valor acetil. Segundo Pippen, McCreedy e Owens (1950), Turquois et al. (1999) e Kar e Arslan (1999), um alto valor acetil implica em menor capacidade da pectina de alto e baixo grau de esterificação em formar géis. Kar e Arslan (1999) obtiveram um valor acetil de 0,37 de pectina extraída da casca de laranja com ácido clorídrico a 90 °C por 90 minutos em pH de 2,5. Valor similar também foi encontrado por Yapo et al. (2006) em pectina extraída de polpa de beterraba (0,8 a 3,8 %), sendo que o menor valor acetil encontrado (0,8 %) foi na condição de maior temperatura e menor pH, como a amostra extraída com ácido cítrico em pH de 1,2 a 90 °C.

4.3.1 Determinação da composição monossacarídica

As composições monossacarídicas das amostras de pectina extraídas com os diferentes ácidos e da pectina cítrica comercial de alta metoxilação obtida a partir do limão (CPKelco®) estão apresentadas na Tabela 10. Glucose está presente em grande quantidade em todas as

amostras. Conteúdos significantes de amido também foram encontrados em amostras de pectina de maçã (BRINGAND ET AL., 1990) e na polpa de manga (IAGHER, REICHER e GANTER, 2002; YASHOD, PRABHA E THARANATHAN, 2005).

Tabela 10 - Composição monossacarídica das pectinas extraídas nas condições otimizadas com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico e de pectina cítrica comercial obtida do limão (CPKelco®).

	Rha (%)	Fuc (%)	Rib (%)	Ara (%)	Xyl (%)	Man (%)	Gal (%)	Glc (%)
A	3,53	-	-	1,72	0,33	1,38	14,20	78,83
B	5,63	1,98	-	10,37	3,95	3,77	10,48	63,78
C	8,32	1,82	-	10,68	9,90	3,94	11,35	53,97
D	5,95	traços	-	5,92	10,76	5,56	22,32	49,46

Amostra A: comercial/ Amostra B: ácido nítrico/ Amostra C: ácido clorídrico/ Amostra D: ácido cítrico
Rha: raminose/ Fuc: fucose/ Rib: ribose/ Ara: arabinose/ Xyl: xilose/ Man: manose/ Gal: galactose/ Glc: glucose

Existe diferença entre a quantidade de açúcares neutros das amostras, devido ao ácido extrator utilizado. A amostra comercial apresenta diferença na composição monossacarídica em relação as amostras obtidas experimentalmente, estando de acordo com a pesquisa de Kjoniksen et al. (2005), que afirmam que a quantidade de açúcares neutros é modificada dependendo da matéria-prima utilizada na extração de pectina e do método de extração.

Os principais açúcares presentes na pectina foram raminose, arabinose e galactose, estando de acordo com o estudo de Yapo e colaboradores (2006) que também encontraram quantidade similar de açúcares neutros e sugeriram que a estrutura da maioria das pectinas extraídas consiste na cadeia lateral de ramnagalacturano tipo I (RG-I) pela presença destes açúcares.

O conteúdo de galactose foi maior que o de arabinose, mostrando a predominância de cadeias laterais de arabinogalactonana e um aumento da degradação das cadeias laterais de arabinanas, provavelmente devido ao fato que as ligações arabinofuranosil são mais ácido lábeis e as ligações galacturanosil são relativamente mais resistentes à hidrólise (YAPO et al., 2006 e LEVIGNE, RALET e THIBAUT, 2002). A pequena quantidade de fucose é considerada como contaminante de materiais hemicelulósicos da parede celular. A suscetibilidade a hidrólise ácida

de diferentes ligações glicosídicas varia e as ligações entre os ácidos urônicos são as mais resistentes (YAPO et al., 2006).

4.3.2 Determinação da homogeneidade

Cromatografia de exclusão estérica de alta pressão usando detectores de espalhamento de luz e índice de refração (HPSEC-MALLS) vem sendo utilizada na indústria de alimentos para determinação da homogeneidade e da massa molar absoluta. Essa técnica tem sido utilizada para caracterizar o tamanho e a distribuição de pectinas, amidos e outros polissacarídeos (CORREDIG, KER e WICKER, 2000). Além de sua eficiência na determinação de massa molar e conformação do polímero, não é necessário a utilização de padrões (CARCELLER e AUSSÉNAC, 2001).

As Figuras 8 a 11 apresentam os cromatogramas sobrepostos obtidos de detectores de índice de refração (AUX1) e espalhamento de luz (90 °) das pectinas cítrica comercial e extraídas com ácidos cítrico, nítrico e clorídrico. Observou-se coincidência das curvas nos perfis cromatográficos das amostras de pectina cítrica comercial e extraída com ácido cítrico (Figuras 8 e 9), mostrando alta concentração de substâncias de massa molar elevada (90 °) e pequena concentração de partículas de baixa massa molar (AUX1).

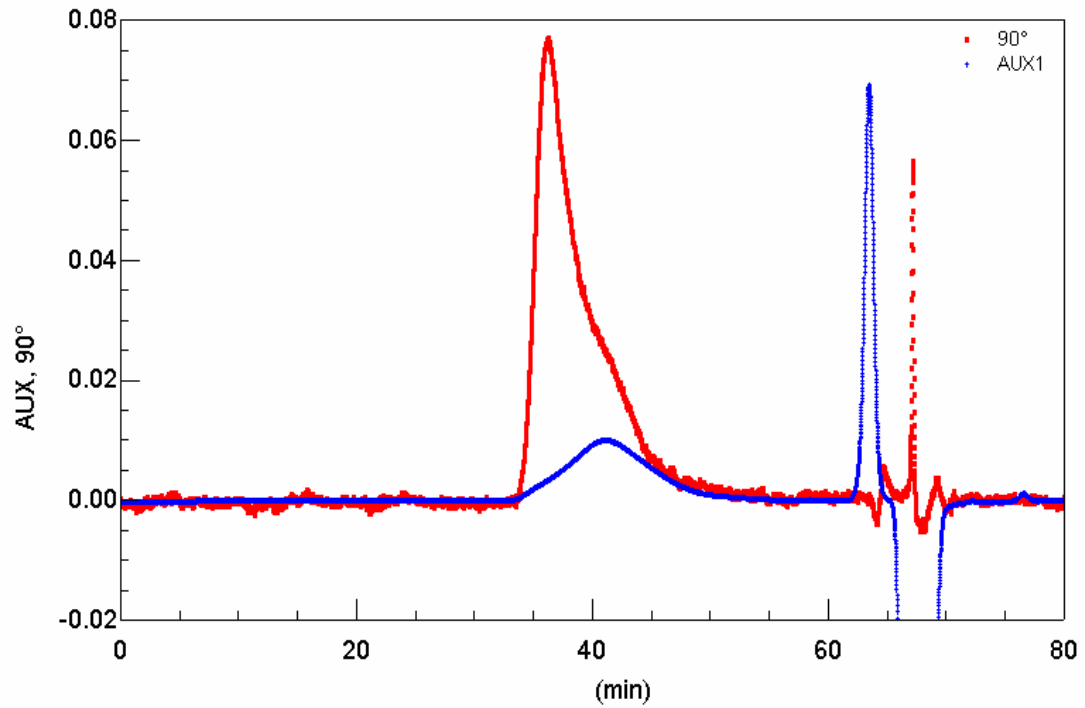


FIGURA 8 - Perfil cromatográfico da pectina comercial.

AUX1: índice de refração/ 90°: espalhamento de luz

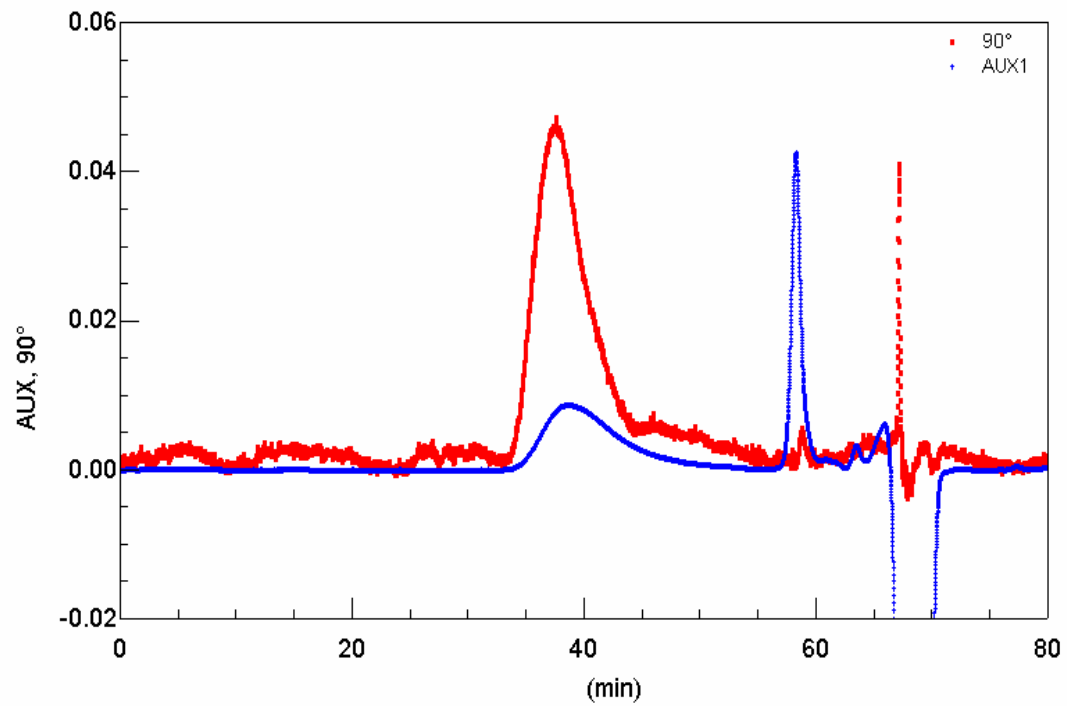


FIGURA 9 - Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido cítrico.

AUX1: índice de refração/ 90°: espalhamento de luz

As amostras das pectinas extraídas com ácido nítrico e ácido clorídrico (Figuras 10 e 11) também apresentaram perfis cromatográficos semelhantes. Entretanto, pode-se constatar nestes cromatogramas uma maior concentração de moléculas de baixa massa molar, devido, provavelmente, a hidrólise das ligações da estrutura da pectina pelos ácidos fortes, com liberação destas moléculas.

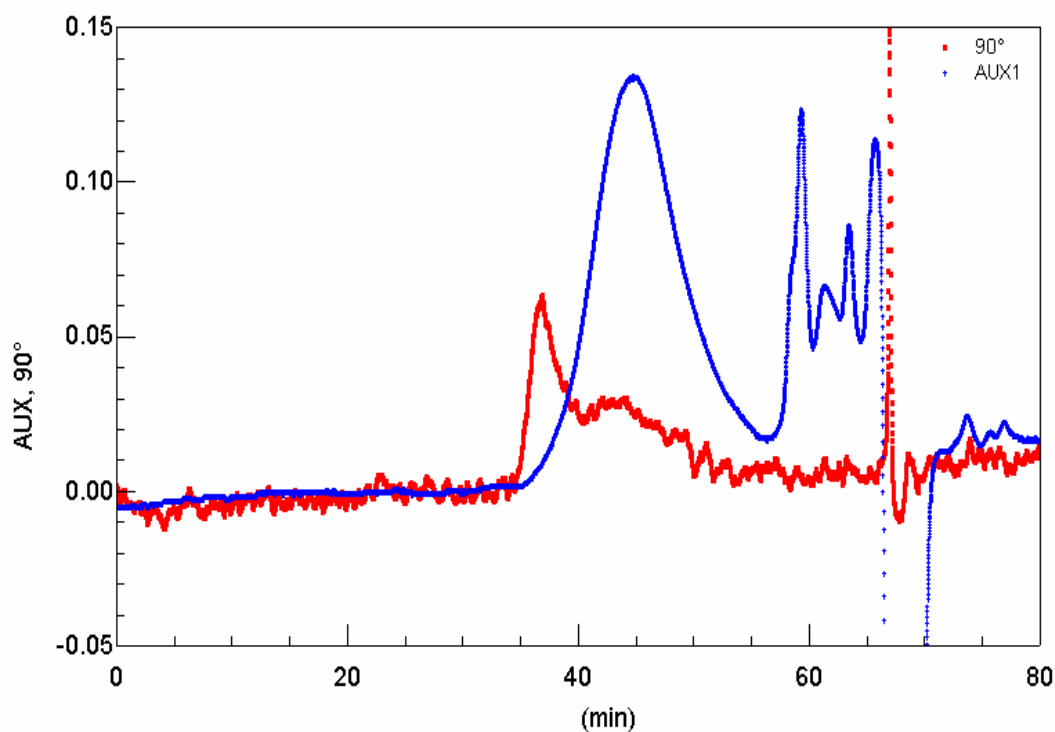


FIGURA 10 - Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido nítrico
AUX1: índice de refração/ 90°: espalhamento de luz

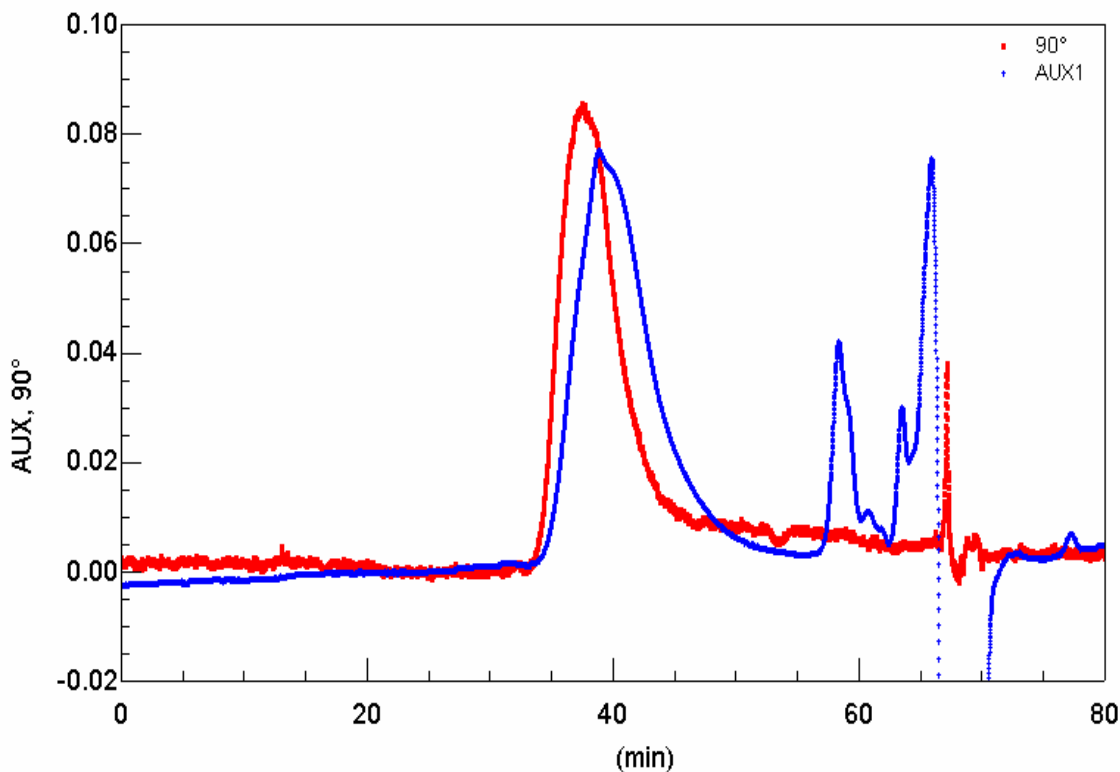


FIGURA 11 - Perfil cromatográfico da pectina extraída com ácido clorídrico
AUX1: índice de refração/ 90°: espalhamento de luz

Não foi possível determinar a massa molar média das moléculas, devido as amostras apresentarem tendência a formar agregados em meio aquoso. Esse fator contribui na ampla discrepância dos valores de massa molar das pectinas reportados na literatura. Essa dificuldade em determinar a massa molar também foi encontrada por Dervilly et al. (2002) em arabinoxilanas de cevada. O espalhamento de luz é um método absoluto para determinação da massa molar média de macromoléculas, embora a obtenção de dados e a sua interpretação seja mais difícil quando as espécies em estudo apresentam comportamento associativo, que pode resultar em agregados macromoleculares. A presença de impurezas também prejudica as medidas por espalhamento de luz, pois os contaminantes podem levar a interpretações errôneas como a de que em altas concentrações necessariamente ocorram agregados (WAGONER e CHRISTMAN, 1998; DERVILLY et al., 2002).

4.3.3 Determinação da viscosidade aparente

Como existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação das soluções de pectinas (Figura 12 e Tabela 11), as viscosidades destas soluções são constantes e iguais aos coeficientes angulares das retas, indicando um comportamento de fluido Newtoniano. Este comportamento também foi observado em géis de pectina extraída de pêssego em condições otimizadas (PAGÁN e IBARZ, 1999).

As viscosidades das pectinas extraídas com ácidos nítrico e clorídrico foram inferiores às das amostras de pectina cítrica comercial e extraída com ácido cítrico (Tabela 11). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por HPSEC-MALLS, onde pode-se constatar através dos cromatogramas (Figuras 8-11) que as amostras de pectina comercial e extraída com ácido cítrico possuem moléculas de maior massa molar (maior viscosidade) e as amostras obtidas com ácidos clorídrico e nítrico possuem maior quantidade de moléculas de baixa massa molar (menor viscosidade), devido, provavelmente, a capacidade de hidrólise destes ácidos fortes, contribuindo para a redução da viscosidade.

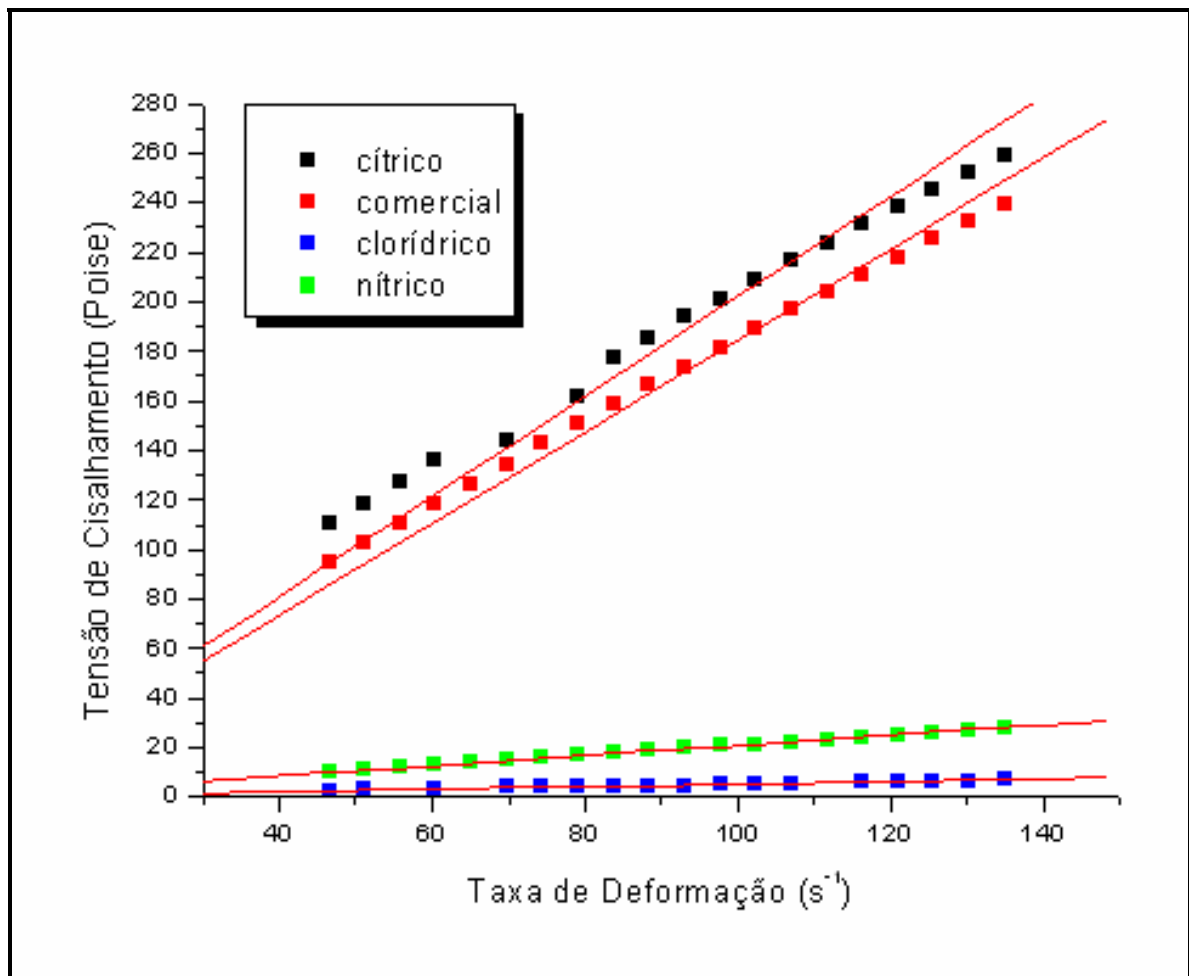


FIGURA 12 - Reogramas de soluções de pectina extraídas de diferentes ácidos a 30 °C.

Tabela 11 - Viscosidade aparente e coeficiente de correlação das soluções de pectina.

AMOSTRAS	η (mPa.S)	R
A	184,416 ^a	0,99965
B	20,941 ^b	0,99925
C	5,212 ^c	0,99295
D	202,301 ^d	0,99823

Amostra A: comercial/ Amostra B: ácido nítrico/ Amostra C: ácido clorídrico/ Amostra D: ácido cítrico
Valores seguidos da mesma letra entre linhas, não diferem estatisticamente entre si ($p > 0,05$).

5 CONCLUSÃO

A quantidade bem como a qualidade e as características das pectinas extraídas variaram dependendo das condições experimentais de extração. O melhor rendimento de pectina (70 %) foi obtido com ácido cítrico, nas condições de extração de 90°C, pH 1,2 por 10 minutos, não havendo diferença estatística ($p < 0,05$) entre as amostras com e sem flavedo.

O segundo melhor rendimento foi obtido com ácido nítrico, nas condições otimizadas de extração de pH 2,6, 90 °C e tempo de extração de 90 minutos. As amostras sem flavedo apresentaram um melhor rendimento de pectina.

O ácido clorídrico apresentou o menor rendimento de pectina nas condições de extração de temperatura de 90°C e tempo de extração de 90 minutos. O pH não influenciou no rendimento de pectina ($p < 0,05$). As amostras sem flavedo apresentaram o melhor rendimento.

A pectina extraída com ácido cítrico apresentou baixo grau de esterificação, podendo estar associado às condições de extração, responsáveis pela deterioração da estrutura química da pectina.

Os principais açúcares presentes nas amostras de pectina extraídas foram raminose, arabinose e galactose, sugerindo que a cadeia lateral da maioria destas pectinas seja a de ramnogalacturano tipo I (RG-I).

Soluções de pectina comercial e de pectinas extraídas em condições otimizadas mostraram comportamento de fluido Newtoniano. As viscosidades absolutas das amostras comercial e extraída com ácido cítrico foram superiores às das amostras extraídas com ácido nítrico e clorídrico, devido, provavelmente, a hidrólise provocada pelos ácidos fortes.

O rendimento de pectina foi favorecido em tempo e temperatura elevados, porém, estas condições danificaram a estrutura química e, por consequência, alteraram o grau de esterificação

da molécula. Como o processo industrial de extração da pectina é realizado freqüentemente com ácido clorídrico e sulfúrico, que são altamente poluentes, surge a necessidade de estudos posteriores para identificação das condições ideais de extração com ácido cítrico para a obtenção de uma pectina de alto grau de esterificação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMANTE, E. R. Valorização de Matérias-Primas e Minimização de Resíduos na Indústria de Alimentos. **Anais do 2º Simpósio em Ciência dos Alimentos**.
2. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 16th edition, 4^a rev. Gaithersburg: AOAC, 1998.
3. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 16th edition. Arglington, Virginia, USA: AOAC, 1999.
4. ARIKI, J. et al. **Aproveitamento de cascas desidratadas e sementes de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*, Deg.) na alimentação de frangos de corte**. São Paulo: Científica, v. 5, n. 3, 1977, 343p.
5. ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC) -. **Approve Methods**. St. Paul, Minesota, 9th ed., 1995.
6. ATTRI, B. L., MAINI, S. B. Pectin from Galgal (*Citrus pseudolimon* Tan.) peel. **Bioresource technology**, v.55, p. 89-91, 1996.
7. BARRETO, P. L. M. Propriedades físico-químicas se soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol, 2003. Tese (Doutor em Ciências), Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina.
8. BARROSO, A. E., PRIM, S. A., BELLOSO, O. M. Cloud stability, color, and extraction yield of a natural clouding agent obtained from orange peel by na enzymatic treatment. **European Food Research and Technology**, v. 216, n. 04, p. 312-318, 2003.
9. BERNACCI, L. C., MELETTI, L. M. M., SCOTT, M. D. S. Maracujá-doce: o autor, a obra e a data de publicação de *Passiflora alata* (PASSIFLORACEAE). **Ver. Bras. Frutic.**, v.25, n. 2, 2003.
10. BOCHECK, A. M., ZABIVALOVA, N. M., PETROPAVLOSKI. Determinantion of the esterification degree of polygalacturonic acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 05, p. 796-799, 2001.
11. BOURNE, M. **Food Texture and viscosity: concept and measurement**. 2. ed. New York: Academic Press, 2002. 427 p.
12. BOX, G.E.O., BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, v.2, p. 455-475, 1960.

13. BRANDÃO, E. M., ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectina de alto grau de metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 38-44, 1999.
14. BRASIL, Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução RDC nº 263. Aprova regulamentos técnicos para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 22 set. 2005.
15. BRINGAND G., DENIS, A., GRALL, M. LECACHEUX, D. Carbohydrate polymers, 1990.
16. BRUCKNER, C. H. & PICANÇO, M. C. **Maracujá**. Tecnologia de Produção, Pós-Colheita, Agroindústria, Mercado. Cinco Continentes: Porto Alegre, 2001. 472p.
17. CALLIARI, C.M. & GOMÉZ, R.J.H.C. Extração de pectina de bagaço de laranja (citrus sinensis) com ácido cítrico. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004. v. CD Room.
18. CARCELLER, J. J., AUSSÉNAC, T. Size characterization of glutenin polymers by HPSEC-MALLS. **Journal of Cereal Science**, v. 33, p-131-142, 2001.
19. CARVALHO, A. M. Aproveitamento da casca do maracujá para fabricação de doces. **O Agrônomo**. São Paulo: Ciência e Cultura, v. 20, n. 2, 1968. 43p.
20. CARVALHO, L.D. & GODOY, R.C.B. Utilização de bagaço de maracujá e resíduo de soja no enriquecimento de biscoitos tipo “cookies”. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004. v. CD Room.
21. CHAU, C. F. & HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres – a potential fibre source. **Food Chemistry**. v. 85, p. 189-194, 2004.
22. CHAVAN, U. D., KADAM, S. S. **Handbook of fruit science and technology: production, composition, storage, and processing**. New York, USA: Marcel Dekker, 1995. p.445-454.
23. CORREDIG, M., KERR, W., WICKER, L. Molecular characterization on commercial pectins by separation with linear mix gel permeation columns in-line with multi angle light scattering detection. **Food Hydrocolloids**, v.14, p. 41-47, 2000.
24. DERVILLY, G., LECLERCK, C., ZIMMERMMANN, D., ROUE, C., THIBAUT, J.F., SAULNIER, L. Isolation and characterization of high mass water soluble arabinoxylans from barley and barley malt. **Carbohydrate Polymers**, v.47, p. 143-149, 2002.

25. DONAGHY, J. A., MCKAY, A. M. Pectin Extraction from Citrus Peel by Polygalacturonase produced on whey. **Bioresource Technology**, v. 47, p. 25-28, 1994.
26. EL-NAWAWI, S. A, SHEHATA, F,R. Extraction of pectin from Egyptian Orange Peel. Factors Affecting the Extraction. **Biological Wastes**, v. 20, p.281-290, 1987.
27. FERNANDES, M.S.; WANG, S.H.; ASCHERI, J.L.R.; OLIVEIRA, M.F.; COSTA, S.A.J. Efeito da temperatura de extrusão na absorção de água, solubilidade e dispersibilidade da farinha pré-cozida de milho-soja (70:30). **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.23, n.2, 2003.
28. FERNANDEZ, M. L. Pectin: composition, chemistry, physicochemical properties, food applications, and physiological effects. In: Cho, S. S.; Dreher, M. L. **Handbook of Dietary Fiber**. Michigan: 2001.
29. FERRARI, R. A., COLUSSI, F., AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – aproveitamento de sementes. **Ver. Bras. Frutic.**, v.26, n. 1, 2004.
30. FERREIRA, C.D. & PENA, R.S. Elaboração de geléia de maracujá utilizando a farinha da casca do maracujá como fonte de pectina. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004a. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004a. v. CD Room.
31. FERREIRA, C.D. & PENA, R.S. Obtenção de farinha rica em fibra dietética a partir da casca do maracujá resíduo da indústria do suco. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004b. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004b. v. CD Room.
32. FISHMAN, M. L., CHAU, H. K., HOAGLAND, P., AYYAD, K. Characterization of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure. **Carbohydrate research**, v. 323, p. 126-138, 2000.
33. FORNI, E., PENCI, M., POLESELLO, A. A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) e prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel. **Carbohydrate polymers**, v. 23, p.231-234, 1994.
34. FRANÇA, V.C.; CUNHA, P.H. & SANTIAGO, A.M. Caracterização da farinha de resíduos de frutas (abacaxi, laranja e maracujá). In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004. v. CD Room.
35. GARCIA, O. H.; FARINAS, M. M. **La parchita maracuya (*Pasiflora edulis f. Flavicarpa Degener*)**, Maracay: Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias, 1975. 82p.

36. GIOVANE, A., SERVILLO, L., BALESTRIERI, C., RAIOLA, A., D'AVINO, R. D., TAMBURRINI, M., CIARDIELLO, M. A., CAMARDELLA, L. Pectin methylesterase inhibitor. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1696, p. 245-252, 2004.
37. GOMES, M. Obtenção de pectina a partir de casca de maracujá, 2004. 66p. **Trabalho de Diplomação** (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos), Ponta Grossa, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.
38. GRAHAM, R.P., SHEPHERD, A.D. Pilot Plant Production of Low-Methoxyl Pectin from Citrus Peel. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, p.993-1001, 1953.
39. GUERTZENSTEIN, S.M.J. Caracterização da farinha da casca de maracujá (*Passiflora edulis*, f. *flavicarpa*, DEG) cv. amarelo como fonte de fibra solúvel para alimentação humana, 1998. **Dissertação** (Mestre em Nutrição), Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
40. GUILHERME, F.F.P. & JOKL, L. Emprego de fubá de melhor qualidade protéica em farinhas mistas para produção de biscoito. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.25, n.1, 2005.
41. HANSSON, A., ANDERSSON, J., LEUFVÉN, A. The effect of sugars and pectin on flavour release from a soft drink-related model system. **Food Chemistry**, v. 72, p. 363-368, 2001.
42. IAGHER, F., REICHER, F., GANTER, J.L.M.S. Structural and rheological properties of polysaccharides from mango (*Mangifera indica* L.) pulp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n°31, p9-17, 2002.
43. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 25 maio 2004.
44. IGLESIAS, M. T., LOZANO, J.E. Extraction and characterization of sunflower pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p.215-223, 2004.
45. JOYE, D.D., LUZIO, G.A. Process for selective extraction of pectins from plant material by differential pH. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.337-342, 2000.
46. KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and the purity of soy hull pectin. **Food chemistry**, v. 73, p. 393-396, 2001.
47. KAR, F., ARSLAN, N. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 285-291, 1999.
48. KIM, W. J., SOLSULSKI, F., CAMPBELL, S. J. Formulation and characteristics of low-ester gels from sunflower pectin. **Journal of Food Science**, v. 43, p. 743-749, 1978a.

49. KIM, W.J., SOSULSKI, F., CAMPBELL, S.J. Chemical and gelation characteristics of ammonia-demethylated sunflower pectins. **Journal of Food Science**, v. 43, p. 1436-1439, 1978b.
50. KJONIKSEN, A. L., HIORTH, M., NYSTROM, B. Association under shear flow in aqueous solutions of pectin. **European Polymer Journal**, v.41, p. 761-771, 2005.
51. KRATCHANOVA, M., BÉNÉMOU, C, KRATCHANOV, C. On the pectic substance of mango fruits. **Carbohydrate Polymers**, v.15, p.271-282, 1991.
52. KRATCHANOVA, M., PAVLOVA, E., PANCHEV, I. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extract pectin. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 181-185, 2004.
53. LAURENT, M. A., BOULENGUER, P. Stabilization mechanism of acid dairy drinks (ADD) induced by pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 445-454, 2003.
54. LEITÃO, M. C. A., SILVA, M. L.A., JANUÁRIO, M. I. N., AZINEIRA, H. G. Galacturonic acid in pectic substances of sunflower head residues: quantitative determination by HPLC. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 165-169, 1995.
55. LÉVIGNE, S., THOMAS, M., RALET, M. –C., QUEMENER, B., THIBAUT, J. –F. Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C18 column and internal standards. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 547-550, 2002.
56. LEVIGNE, S., RALET, M. C., THIBAUT, J. F. Characterization of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 145-153, 2002.
57. LI, G., CHANG, K. C. Viscosity and gelling characteristics of sunflower pectin as affected by chemical and physical factors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 4785-4789, 1997.
58. LIN, H., AIZAWA, K., INAKUMA, T., YAMAUCHI, R., KATO, K. Physical properties of water-soluble pectins in hot- and cold-break tomato pastes. **Food Chemistry**, v. 93, p. 403-408, 2005.
59. LIN, H., QIN, X., AIZAWA, K., INAKUMA, T., YAMAUCHI, R., KATO, K. Chemical properties of water-soluble pectins in hot- and cold-break tomato pastes. **Food Chemistry**, v. 93, p. 409-415, 2005.
60. LIRA FILHO, J. F. Utilização da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis*, f. Flavicarpa, Degener) na produção de geléia, 1995. 131p. **Dissertação** (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos), São Paulo, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

61. LÓPEZ, R. Preferência por hábitos saudáveis gera excelentes oportunidades para o mercado. **Engarrafador Moderno**. n. 120, p. 8-18, 2004.
62. MACHADO, J.C. **Reologia e escoamento de fluídos**: ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2002. 257 pg.
63. MARTINS, C. B.; GUIMARÃES, A. C. L.; PONTES, M. A. N. **Estudo tecnológico e caracterização física, físico-química e química do maracujá (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) e seus produtos**. Fortaleza: Centro de Ciência Agrárias, n. 4, 1985. 23p.
64. McKENNA, B.M.; LYNG, J.G. Introduction to food rheology and its measurement. In: **Texture in food** - volume 1: Semi-solid foods. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
65. MAY, C. D. Industrial Pectins: Sources, Production and Applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, p. 79-99, 1990.
66. MCCREADY, R. M. Pectin. In M. A. Joslyn (Ed.), **Methods in Food Analysis** (2 ed., 565-599). New York and London: Academic Press, 1970.
67. MEDINA, J. C. Subprodutos. In: MEDINA, J. C. et al., **Maracujá: da cultura ao processamento e comercialização**. Campinas: Instituto de tecnologia de Alimentos, 1980. p. 145-148.
68. MELETTI, L. e MOLINA, M. **Maracujá: produção e comercialização**. Campinas, 1999. 64p.
69. MESBAHI, G., JAMALIAN, J., FARAHNAKY, A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 731-738, 2005.
70. MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL. **Fruticultura Irrigada**: sistema de informações. Disponível em : <<http://www.irrigar.org.br>>. Acesso em: 23 março 2004.
71. MIYAMOTO, A., CHANG, K. C. Extraction and physicochemical characterization of pectin from sunflower head residues. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 6, p. 1439-1443, 1992.
72. NORZIAH, M. H., GONG, S. S., KARIM, A. A., SEOW, C. C. Pectin-Sucrose-Ca²⁺ interactions: effects on rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 491-498, 2001.
73. OLIVEIRA, L.F.; NASCIMENTO, M.R.F.; BORGES, S.V.; RIBEIRO, P.C.N. & RUBACK, V.R. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá marelo (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) para produção de doce em calda. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.22, n.3, 2002.

74. OTAGAKI, K.K. & MATSUMOTO, H. Nutritive values and utility of passion fruit by products. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v. 6, n. 1, p. 54-57, 1958
75. PAGÁN, J., IBARZ, A. Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 193-201, 1999.
76. PAGÁN, J., IBARZ, A., LLORCA, M., PAGÁN, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. **Food Research International**, v. 34, p. 605-612, 2001.
77. PIZA JÚNIOR, C.T., GUAGGIO, J. A.; SILVA, J.R.; KAVATI, E.; MELETTI, L.M.M; SÃO JOSÉ, A.R. Adubação do maracujá. **Recomendações de calagem e adubação para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônômico, p. 148-149, 1996.
78. RALET, M.C., CREPAU, M.J., BUCHHOLT, H. C., THIBAUT, J. F. Polyelectrolyte behaviour and calcium binding properties of sugar beet pectins differing in their degrees of methylation and acetylation. **Biochemical Engineering Journal**. v. 16, p. 191-201, 2003.
79. RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company Limited, 1977. 634 p.
80. REHMANN, Z. U., SALATIYA, A. M., SHAH, W. H. Utilization of mango peels as a source of pectin. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 26, n. 1, p. 73-76, 2004.
81. RENARD, C. M. G. C., VORAGEN, A. G. J., THIBAUT, J. F., PILNIK, W. Comparison between enzymatically and chemically extracted pectins from apple cell walls. **Animal Feed Science and Technology**, v.32, p. 69-75, 1991.
82. RIDLEY, B. L., O'NEILL, M. A., MOHNEN, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligalacturonide-related signaling. **Phytochemistry**, v. 57, p. 929-967, 2001.
83. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Assessment of the provitamin A contents of foods - the Brazilian experience. **Journal of Composition and Analysis**. v. 9, p.196-230, 1999.
84. ROMERO-RODRIGUEZ, M.A.; VAZQUEZ-ODERIZ, M.L.; LOPEZ-HERNANDEZ, J. & SIMAL-LOZANO, J. Composition of babaco, feijoa, passion-fruit and tamarillo produced in Galicia. **Food Chemistry**. v. 49, p. 521-255, 1994.
85. SAHARI, M. A.; AKBARIAN, A. M.; HAMED, M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. **Food chemistry**, v. 83, p. 43-47, 2003.
86. SANDI, D; CHAVES, J.B.P.; SOUZA, A.C.G.; SILVA, M.T.C. & PARREIRAS, F.M. Correlações entre características físico-químicas e sensoriais em suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) durante o armazenamento. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos** .v.23, n.3, 2003.

87. SAULNIER, L., THIBAUT, J.F. Extraction and Characterization of Pectic Substances from Pulp of Grape Berries. **Carbohydrate Polymers**, v. 7, p.329-343, 1987.
88. SCHEMIN, M.H.C., FERTONANI, H.C.R., WASZCZYNSKYJ, N., WOSIACKI, G. Extraction of pectin from Apple pomace. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, nº 2, p. 259-266, 2005.
89. SCHULTZ, T. H. Determination of the degree of esterification of pectin. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v.5, p.189-193, 1965
90. SHARMA, S. K., LIPTAY, A., MAGUER, M. Molecular characterization, physico-chemical and functional properties of tomato fruit pectin. **Food Research International**, v. 30, n. 07, p. 543-547, 1998.
91. SHKODINA, O.G, ZELTSER, O.A, SELIVANOV, N.Y, IGNATOV, V.V. Enzymic extraction of pectin preparations from pumpkin. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 313-316, 1998.
92. SINGTHONG, J., NINGSANOND, S., CUI, S. W., GOFF, H. D. Extraction and physicochemical characterization of Krue Ma Noy pectin. **Food Hydrocolloids**, p. 1-9, 2005.
93. SOARES, L.M.V.; SHISHIDO, K.; MORAES, A.M.M.& MOREIRA, V.A. Composição mineral de sucos concentrados de frutas brasileiras **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos** .v.24, n.2, 2004.
94. TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.
95. TEÓFILO, R. F., FERREIRA M. M. C., Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, Um Tutorial, 2006, **Química Nova**, on line
96. THIBAUT, J. F., DE DREU, R, GERAEDS, C. C. J. M., ROMBOUTS, F. M. Studies on Extraction of Pectins from citrus peels, apple marks and sugar-beet pulps with arabinanase and galactanase. **Carbohydrate Polymers**, v. 9, p. 119-131, 1988.
97. THOMAS, M., THIBAUT, J. F. Cell-wall polyssaccharides in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*): Extraction and preliminary characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 3, p. 345-355, 2002.
98. THOMAS, M., GUILLEMIN, F., GUILLON, F., THIBAUT, J. F. Pectins in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*). **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 361-372, 2003.
99. TURQUOIS, T., RINAUDO, M., TARAVEL, F. R., HEYRAUND, A. Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 255-262, 1999.

100. VIANNA-SILVA, T.; RESENDE, E.D.; PEREIRA, S.M.F.; VIANA, A.P.& VIANNI, R. Caracterização de uma escala de cor para avaliação dos estádios de maturação do maracujá amarelo. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004. Recife. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004. v. CD Room.
101. VIRK, B. S.; SOGI, D. S. Extraction and characterization of pectin from apple pomace (*Malus Pumila* Cv Amri) peel waste. **International Journal of food properties**, v.7, n. 03, p.1-11, 2004.
102. WAGONER, D. B., CHRISTMAN, R. F. Molar mass and size of Norwegian aquatic nom by light scattering. **Environment International**, v. 25, n° 2/3, p. 275-284, 1999.
103. WOLFROM, M.L., THOMPSON, A. Methods Carbohydrate Chemistry, 1963; 2:65.
104. YAPO, B.M., ROBERT, C., ETIENNE, J. WATHELET, B., PAQUOT, M. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. **Food Chemistry**, 2006.
105. ZSIVANOVITS, G., MACDOUGALL, A. J., SMITH, A. C., RING, S., RING, S. G. Material properties of concentrated pectin networks. **Carbohydrate Research**, v.339, p. 1317-1322, 2004.